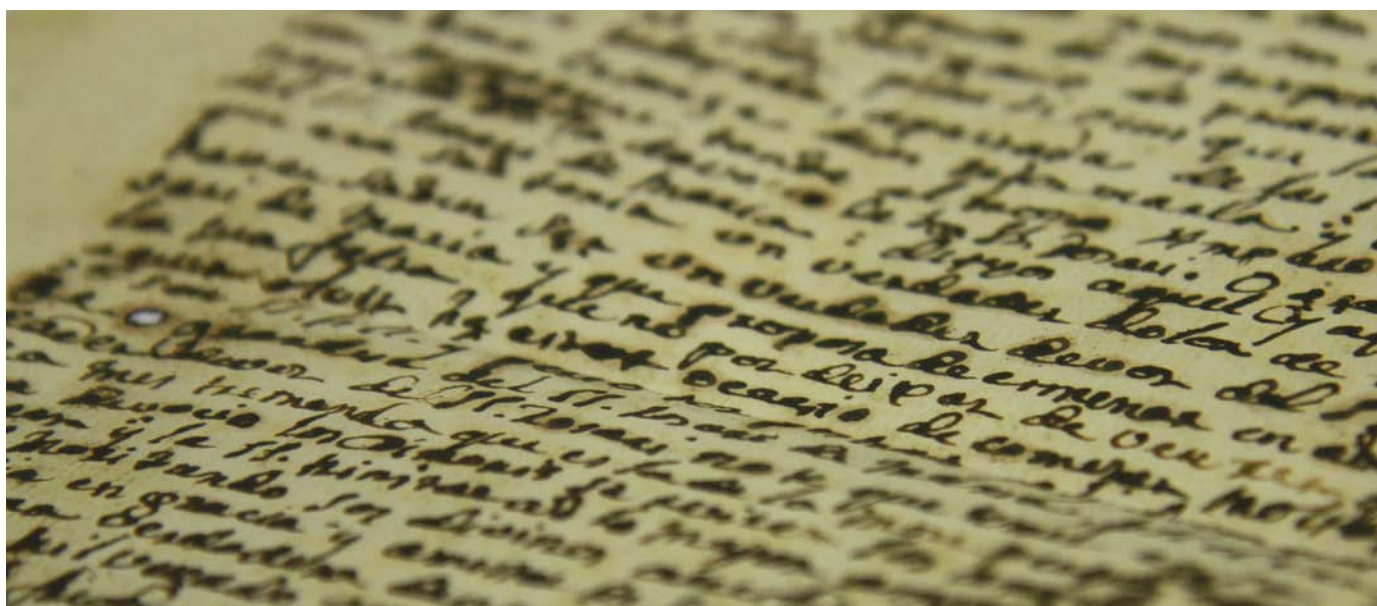


## LA QUÍMICA DEL PAPER

Composició, procés de degradació i una possibilitat de consolidació.



**Autor/a:** Marta Artigas i Coll

### **Treball Final de Grau**

Grau de Conservació-Restauració de Béns Culturals

Tutor: Gonzalo Martí Beltran

Curs: 2018-2019



## RESUM

---

El suport més habitual que troba la conservadora-restauradora de document gràfic és el paper. Les consolidacions dutes a terme en aquest suport tradicionalment han consistit en l'addició de materials. Gràcies a les investigacions de la tesi doctoral d'Alícia de Lera Santín el 2011 es presenta un nou escenari a través de l'ús d'enzims per la re-síntesi de la cel·lulosa.

Per situar el lector, el treball s'inicia amb una breu introducció històrica, segueix amb la descripció dels processos químics de formació i degradació de la cel·lulosa i, finalment, es proposa un estudi més acotat per la consolidació de la cel·lulosa mitjançant l'enzim cel·lulasa basat en els assajos de la tesi esmentada.

**Paraules clau:** cel·lulosa, hemicel·lulosa, lignina, hidròlisi, oxidació, consolidació, cel·lulasa.

## ABSTRACT

---

The most common support the graphic documents conservator has to deal with is paper. The consolidations carried out on paper have been traditionally executed by adding materials. Thanks to the investigations of the doctoral thesis of Alícia de Lera Santín in 2011 a new option is possible by using enzymes for the re-synthesis of cellulose.

This paper begins with a brief historical introduction, followed by the description of the chemical process of formation and degradation of cellulose and, finally, it proposes a more enclosed study for the consolidation of cellulose using the cellulase enzyme based on the previous essays of the named thesis.

**Key words:** cellulose, hemicellulose, lignin, hydrolysis, oxidation, consolidation, cellulase.

## ÍNDEX

---

1. Introducció .....	5
1.1. Objectius i metodologia.....	6
2. El paper i la seva història .....	7
3. Composició i estructura fisicoquímica del paper .....	19
3.1. Cel·lulosa, Hemicel·lulosa i Lignina.....	19
3.1.1. La cel·lulosa.....	20
3.1.2. Les hemicel·luloses .....	27
3.1.3. La lignina.....	30
3.2. Components minoritaris i altres components.....	32
4. Les degradacions .....	35
4.1. Enumeració i breu descripció de les degradacions més comunes del paper .....	35
4.2. Aprofundiment a nivell químic de l'oxidació i hidròlisi àcida de la cel·lulosa .....	37
4.2.1. La hidròlisi.....	37
4.2.2. L'oxidació .....	39
5. Una nova solució a la fragilitat del paper .....	42
5.1. Consolidació de fibres a partir d'un enzim hidrolític: la cel·lulasa.....	42
5.1.1. Què és i com actua un enzim .....	43
5.1.2. L'estudi.....	44
5.1.3. Proposta .....	48
6. Conclusions.....	53
Bibliografia.....	55

## 1. Introducció

Aquest treball és fruit de l'interès de l'autora per la conservació i restauració de document gràfic. En qualsevol especialitat de la professió es necessita un coneixement profund dels materials amb els que es treballa i en el cas del document gràfic aquests materials es solen dividir en suports i elements sustentats. El suport més estudiat i més comú és el paper, amb una bibliografia molt més extensa que altres com el paper o el pergamí. Així, aquest treball ha servit com a eina per aprofundir i millorar la comprensió d'aquest suport, sobretot a nivell químic.

S'ha seleccionat el paper com a suport on ampliar en el coneixement perquè, essent el més comú, és també el que més vegades la conservadora-restauradora haurà d'intervenir. A més, la disponibilitat de bibliografia permet executar el treball adequant-se al temps requerit.

D'altra banda, a l'inici d'aquest treball es presentava una altra possibilitat influïda per la tesi doctoral *Aplicaciones enzimáticas en procesos de conservación y restauración de obras de arte. Consolidación de celulosa*<sup>1</sup>: es tractava de dur a terme algunes proves de consolidació de paper amb enzims, però com s'explicarà a l'apartat 5. *Una nova solució a la fragilitat del paper* aquest objectiu des d'un principi no era assolible per diversos motius, i per tant s'ha optat per generar una nova proposta d'estudi basada en la tesi esmentada.

Aquest treball intenta posar en valor la importància del coneixement a nivell químic dels materials per comprendre'n les degradacions i millorar les intervencions. Es busca una descripció química acurada de la formació de la cel·lulosa i composició del paper i de les degradacions químiques més destacades com són l'oxidació i la hidròlisi. Aquesta última alteració mena al final del treball on s'exposen els assajos per una intervenció enzimàtica que permeti revertir la hidròlisi i consolidar el paper.

---

<sup>1</sup> (De Lera Santín, 2011) Disponible a: <https://addi.ehu.es/handle/10810/14292>

### 1.1. Objectius i metodologia

Els objectius del treball són els següents, i es relacionen quasi directament amb els apartats que es desenvoluparan:

- Aportar un resum de la història del paper com a mitjà d'introducció del treball.
- Descriure de manera detallada la composició del paper i especialment la formació de la cel·lulosa.
- Aprofundir en les reaccions químiques que causen les degradacions d'oxidació i hidròlisi.
- Avaluar els assajos científics de la tesi esmentada.
- Generar la proposta per un nou assaig utilitzant la tesi com a antecedent que en un futur permeti seguir amb les investigacions.

Per assolir aquests objectius caldrà una cerca bibliogràfica específica per a cada tema. En primer lloc, s'haurà d'utilitzar bibliografia referent a la història, composició i restauració del paper; seguidament, seran necessaris manuals sobre química orgànica i bioquímica i a continuació, la lectura de la tesi s'haurà de complementar amb cerques puntuals dels temes que generin dubte o incomprensió, com per exemple els enzims o algun mètode d'anàlisi científic, pels que caldrà informar-se degudament. Finalment, s'utilitzaran també els apunts de diverses assignatures per acabar de donar suport a alguns apartats.

## 2. El paper i la seva història

El mot paper<sup>2</sup> deriva del nom d'un dels primers suports en escriptura, el papir, mentre que en italià, *carta* deriva del llatí (Charte) i del grec (Khártés). El paper és un material format per un entramat cel·lulòsic d'origen vegetal que es prepara a partir d'una pasta de base aquosa amb les fibres en suspensió. Per formar cada full de paper s'utilitza un tamís rectangular anomenat forma on es dipositen les fibres que estaven en suspensió mentre s'elimina l'aigua. Aquest full s'encola i se li dona un acabat final segons la funció que hagi de tenir.

### El punt 0: LA XINA.

Les primeres referències històriques del paper es troben a la Xina on sorgeix com a substitut dels suports de seda i bambú. Antigament, a la Xina, els suports de l'escriptura eren els *Jian Du* (làmines de bambú o fusta unides per fils de seda o lli on s'escribia amb tinta de negre fum) i la seda, utilitzada entre els segles V i III aC. per a documents oficials i mapes. La seda oferia una superfície continua, fàcil de tallar i lleugera<sup>3</sup>, però era molt cara. Entre els segles III aC. i III dC la producció escrita augmenta i es fa necessari un material més lleuger que els *Jian Du* i més barat que la seda. Aquest serà el paper. L'invent del nou suport s'atribueix a Ts'ai Lun el 105 dC, però algunes descobertes arqueològiques demostren que el paper ja s'utilitzava a la Xina des del segle II aC. El paper considerat el més antic data d'entre el 140 i el 187 aC. S'han trobat altres fragments d'època similar però alguns experts es resisteixen a considerar aquests fragments paper i els caracteritzen com a seda. A banda d'això, cal dubtar que Ts'ai Lun fos realment l'artífex de l'invent i no en fos només el patrocinador.

---

<sup>2</sup> També *papel* en castellà, *paper* en anglès o *papier* en francès i alemany, entre d'altres.

<sup>3</sup> (Casetti Brach, et al., 2010)



Ts'ai Lun pot no haver estat l'inventor del paper, però sí qui en va perfeccionar el procés de fabricació i el va difondre com un suport adequat per a l'escriptura, motiu pel qual la majoria de papers trobats a partir del 105 dC solen tenir traces d'escriptura.

La matèria primera d'aquests papers inicials eren draps de cànem, xarxes de pesca i escorça que es maceraven en aigua, es desfibraven i es refinaven batent-les amb un piló de fusta en un morter de pedra. Seguidament es coïa al vapor amb cendres vegetals i la pasta resultant es repartia pel tamís fixe. Aquest tamís fixe podia tenir a la base tela o bé làmines de bambú. En ambdós casos l'assecatge havia de fer-se en el mateix bastidor i per tant alentia el procés, sobretot si les condicions climàtiques no eren favorables (pluges i estacions humides).



Fig. 1. No existeix cap retrat de Ts'ai Lun d'època, però se l'ha representat múltiples vegades a posteriori. En aquesta representació japonesa, apareix dret amb dos personatges més als peus, Dokyo, el monjo que portarà la manufactura del paper al Japó a l'esquerra i Seibei Mochizuki, un personatge d'interès local. (Hunter, 1978)

La fabricació anirà experimentant canvis en el sistema de refinat, l'encolat, i en els additius, però el més important serà l'aparició de la forma mòbil que de seguida substituirà el tamís fix inicial. L'elevada demanda de paper feia palesa la lentitud de producció i el baix nombre de fulls per dia, essent la forma mòbil una solució. Aquestes formes es constituïen de tres parts, una estructura rectangular de fusta, una estoreta de bambú mòbil i flexible i dos llistons de fusta amb secció quadrada<sup>4</sup> (veure Fig. 2). Aquesta estructura permetia retirar el full acabat de formar i encara moll amb rapidesa i seguretat. Els fulls es podien deixar assecar

<sup>4</sup> (Casetti Brach, et al., 2010)

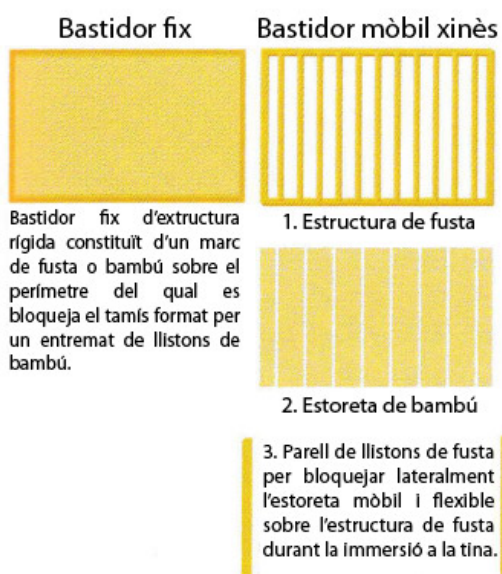


en superfícies de fusta o en murs. Aquest nou sistema es va anar popularitzant entre els segles V i VI.

### Mètode TAMEZUKI

“zuki”= fer paper

“tame”= acumular, fer dipositar



### Mètode NAGASHIZUKI

“nagasu”= drenar i sacsejar



Fig. 2. A la dreta, el sistema Tamezuki amb la forma fixa d'estil xinès a l'esquerra i la forma mòbil a la dreta. A l'esquerra la forma mòbil d'estil japonès del mètode Nagashizuki. (Casetti Brach, et al., 2010) Traduït per Marta Artigas i Coll

## Primera expansió: EL JAPÓ.

Entre els segles VI i VII la fabricació de paper comença a superar les fronteres de la Xina i arriba als països veïns. El més destacat serà el Japó, país molt influenciat per la Xina en tots els àmbits (filosofia, religió, arts, etc.), on el paper hi arriba a través de la Península de Corea, aleshores una província xinesa. Segons Yirong Ma, les cròniques oficials japoneses atribueixen l'arribada de la manufactura del paper a un monjo budista coreà prop del 610 dC. Poc temps després, cap a finals del s.VI i inicis del VII, la indústria paperera ja havia arrelat al Japó gràcies als artesans coreans.

El príncep Shotoku Taishi (574 dC – 622 dC) promourà el nou suport, impulsarà l'ús del *kozo* com a matèria primera i farà augmentar les plantacions de cànem. Progressivament la demanda de paper es va incrementant en relació, sobretot, a la difusió de la religió budista. També serà utilitzat en l'àmbit polític i administratiu: trenta-cinc anys després de l'arribada del paper al Japó, es produeix una reforma que burocratitza profundament l'imperi i augmenta el volum de paper utilitzat. Els usos de caire més religiós i filosòfic (molts dels pensaments de Confuci es van abocar sobre paper) van generar una actitud de respecte profund cap a aquest suport i els seus fabricants.

Les anàlisis dutes a terme en papers conservats d'aquesta època mostren presència de cànem (la matèria primera utilitzada a la Xina), *kozo* i *gampi* (veure Fig. 3). Es tracta d'un paper produït a partir de la tècnica anomenada *Tamezuki* utilitzada entre el 710 i l'any 1000 (veure Fig. 2). La forma utilitzada per aquesta tècnica era un bastidor fix o bé mòbil, tal com es descriu anteriorment, amb el qual es feia una sola immersió dins la tina i la pasta paperera quedava

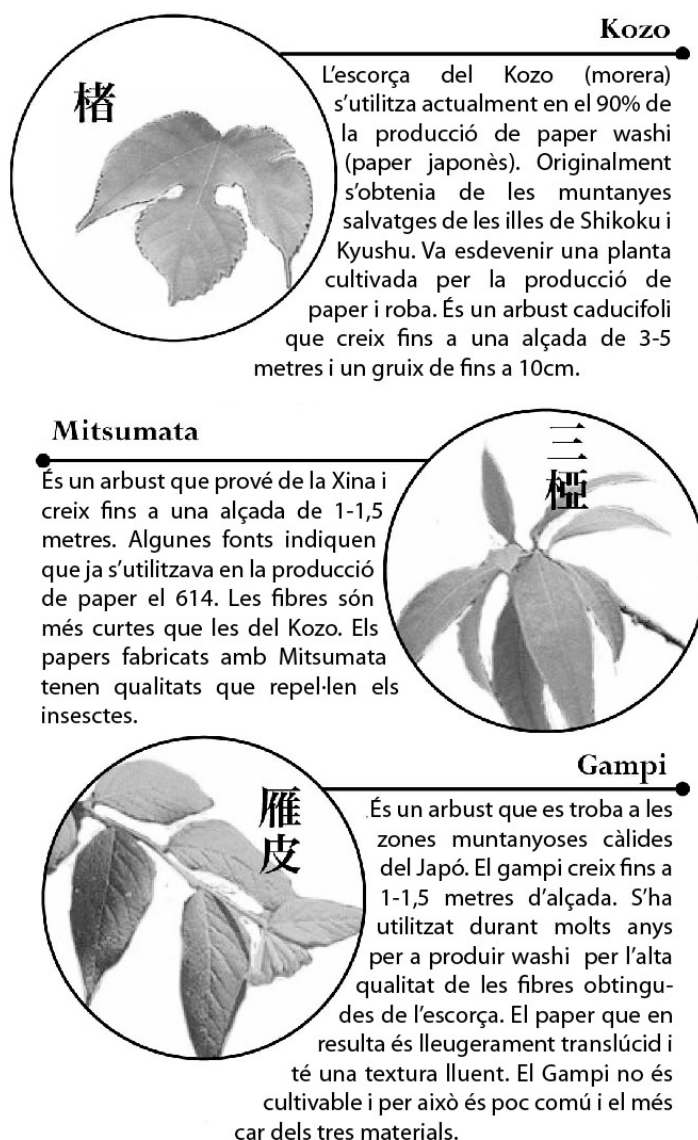


Fig. 3. Kozo, Mitsumata i Gampi. (Hiromi paper INC. , 2018)  
Traduït per Marta Artigas i Coll.

repartida sense direcció de fibra. El full resultant era poc homogeni.<sup>5</sup> Però al Japó es produirà un avenç important gràcies a la creació d'un nou sistema anomenat *Nagashizuki* (veure Fig. 2) que permetrà produir un paper molt més resistent i flexible, útil per diverses finalitats, a banda de l'escriptura<sup>6</sup>. Aquest sistema de producció modifica la composició de la pasta de paper, que conté essencialment *kozo* i *gampi* i que a partir del 1603 introduirà el *mitsumata*. A diferència del sistema anterior que trencava les fibres, en aquest se'n preserva la llargada i per tant, cal un mucíl·lag perquè aquestes quedin en suspensió dins la tina amb aigua: el *Neri*. Aquest mucíl·lag, permet una formació del full més lenta i per tant més temps per remoure les fibres i millorar-ne l'homogeneïtat final. El full es forma després de diverses immersions, agitant la forma després de cadascuna d'elles. El procés és més lent, però en conjunt, permet aconseguir homogeneïtat visual i espessor uniforme. La forma que s'utilitza en aquest procés és mòbil i molt similar a la xinesa. Té dues parts, una base de llistons fixa unida per xarneres a un marc i dins aquesta estructura, una estoreta de bambú. Aquest sistema s'ha preservat fins avui gràcies a haver estat declarat Patrimoni Cultural Immaterial.

### **La segona expansió: L'ISLAM.**

L'anomenada Ruta de la Seda que unia l'Orient i l'Occident va ser, indubtablement, la via principal de difusió del paper cap a l'oest del continent indoeuropeu. Abans d'arribar a Europa, però, el paper va tenir una presència molt destacada en el món islàmic.

Segons un historiador àrab del segle XI, l'arribada de la manufactura del paper<sup>7</sup> al món islàmic es va produir l'any 751 després d'una batalla entre àrabs i xinesos vora el riu Talas. Els àrabs van empresonar alguns xinesos d'entre els quals hi

---

<sup>5</sup> Aquest sistema, en el fons, és el que s'ha utilitzat durant segles a occident: una sola immersió d'una forma fixa amb marc, uns moviments precisos als costats i endavant i endarrere per repartir la fibra i drenar. Seguidament es col·loca el full en una pila separat dels altres a través de teles. De fet, al Japó, el sistema occidental també és anomenat *Tamezuki*.

<sup>6</sup> En essència es traca del paper que actualment es coneix com a Washi.

<sup>7</sup> El paper com a material, de ben segur que ja havia arribat molt abans.

havia artesans del paper que van ser obligats a ensenyar el procés de fabricació del nou suport als seus enemics. Poc després, a Samarcanda, prop del mateix riu, es va construir el primer molí paperer islàmic.

La conquesta islàmica va crear un vast imperi, compacte i homogeni on es va fer imprescindible l'ús del paper. La segona dinastia que va regnar aquest imperi, els abbàssides (661-749)<sup>8</sup>, va establir la capital a Bagdad i va organitzar l'administració en més ministeris, cadascun dirigit per un visir (ministre) i amb un gran nombre d'escribes.<sup>9</sup> Una organització complexa com

---

→ El relat de l'arribada del paper al món àrab té un caire més aviat llegendari. Hi ha algunes evidències que en desmenteixen la veracitat: en primer lloc, establir una data exacta per l'entrada del paper al món islàmic és poc possible, sobretot tenint en compte que ja es coneixia d'un temps ençà. A més, la matèria primera del paper àrab des de bon principi és diferent a la utilitzada a la Xina. El paper àrab reutilitza productes de cotó, lli o cànem, mentre que el xinès es fabrica a partir de fibres naturals no processades.

---

aquesta requeria grans quantitats de suport per l'escriptura, fins llavors pergamí i paper. L'eficiència productiva i funcional del paper, es va popularitzar ràpidament en detriment dels suports tradicionals i l'any 794 es va construir el primer molí paperer de Bagdad. Al segle X el paper ja havia desplaçat definitivament el pergamí i el paper. La matèria primera per produir paper era més fàcil d'aconseguir i construir molins era possible a gairebé tot arreu sense despeses importants. A més, no tenia els defectes del pergamí, la producció del qual era molt més lenta i costosa, o del paper, que no permetia la formació de còdex, ja que no era resistent al plec.

Samarcanda es considera un centre important com a punt de partida del paper àrab gràcies a la seva geografia: era una ciutat amb confluència d'intercanvis comercials, aigua abundant i una producció de cànem i lli considerable. El paper

---

<sup>8</sup> Dinastia àrab de califes instal·lada a Bagdad que destrona l'anterior dinastia, els omeies de Damasc. El 756 se n'independitzarà Al-Andalus i el 787 gran part del nord d'Àfrica.

<sup>9</sup> (Casetti Brach, et al., 2010)

del molí de Samarcanda va destacar de seguida per la qualitat del seu producte. De Samarcanda, el paper arriba ràpidament a les cancelleries de Bagdad (794-795) on, cinquanta anys després, es construeixen molins per abastir la burocràcia abbàsida. El paper produït per aquests molins era de gran qualitat i valor.

La producció de paper s'anirà escampant per tot el mon islàmic de forma progressiva amb nous centres de producció. Destaca Síria, on es va assolir una producció de qualitat notable i des d'on s'exportava fins a Egipte, on no es comença a produir paper *in situ* fins el segle X, moment a partir del qual es farà arribar per tot el nord d'Àfrica.

L'expansió de l'imperi de Tamerlà<sup>10</sup>, espacialment el saqueig de Bagdad del 1401, va tenir efectes molt negatius per la producció paperera de la ciutat. Tamerlà va deportar molts artesans del paper a Samarcanda deixant en crisi la producció paperera de Bagdad i la ciutat es va haver de començar a abellir de paper estranger, concretament italià. Malgrat que Samarcanda va augmentar la producció i la qualitat del paper, la nova situació geopolítica va anar incrementant la importància del paper europeu que es va estendre per tot l'Orient Mitjà. A Fes (Marroc), per exemple, durant els segles XII i XIII hi haurà fins a gairebé mig miler de molins paperers. Dos segles més tard, però, tots els documents de la cancelleria magrebina utilitzaran paper d'origen europeu. Aquest declivi es produeix similarment a Síria.



Fig. 4. Extensió de l'imperi de Tamerlà.  
(Imatge de domini públic. Disponible en línia: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Das\\_Reich\\_Timur-i\\_Lenks\\_\(1365-1405\).GIF](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Das_Reich_Timur-i_Lenks_(1365-1405).GIF) Consulta: 03/04/2019).

<sup>10</sup> Nom amb el qual fou conegut a occident Timur Lang(1370-1405), sobirà de la Transoxiana. (Enciclopèdia Catalana, sense data). Inicià la dinastia timúrida després d'autoproclamar-se hereu i continuador de l'imperi de Genguis Kan. S'apoderarà, entre altres, de Coràsmia, Pèrsia, Azerbaidjan i Geòrgia .

## **L'entrada al cristianisme: EUROPA.**

Abans de la popularització del paper europeu, la seva entrada a l'escenari de l'Europa medieval serà difícil, ja que el cristianisme es trobava en una època de fanatisme que rebutjava tot allò provinent de l'islam. El pergamí serà considerat el suport de la "religió verdadera" mentre que el paper serà el suport dels "pagans". L'únic lloc de confluència serà la Península Ibèrica gràcies a la presència mossàrab<sup>11</sup>, on ja es coneixia el paper des del segle X. El primer molí del que es té constància es va construir a Xàtiva el 1056, tot i que és molt probable que anteriorment ja hi hagués hagut molins en altres zones d'Al-Andalus.

Al Regne de Castella, el paper va substituir el pergamí acompanyant el naixement de nombroses universitats (s. XIII) amb les quals va augmentar la demanda de llibres. En aquesta mateixa època, el rei Alfons X el Savi va acceptar que els documents oficials s'escrivissin sobre el nou suport, mentre, contemporàniament, a Sicília, es va prohibir i es va seguir escrivint sobre el suport tradicional, el pergamí.

A Europa, l'ús del paper es difon des del sud, començant per la Península Ibèrica i Itàlia i estenent-se cap al nord. (*Veure Fig. 5*).

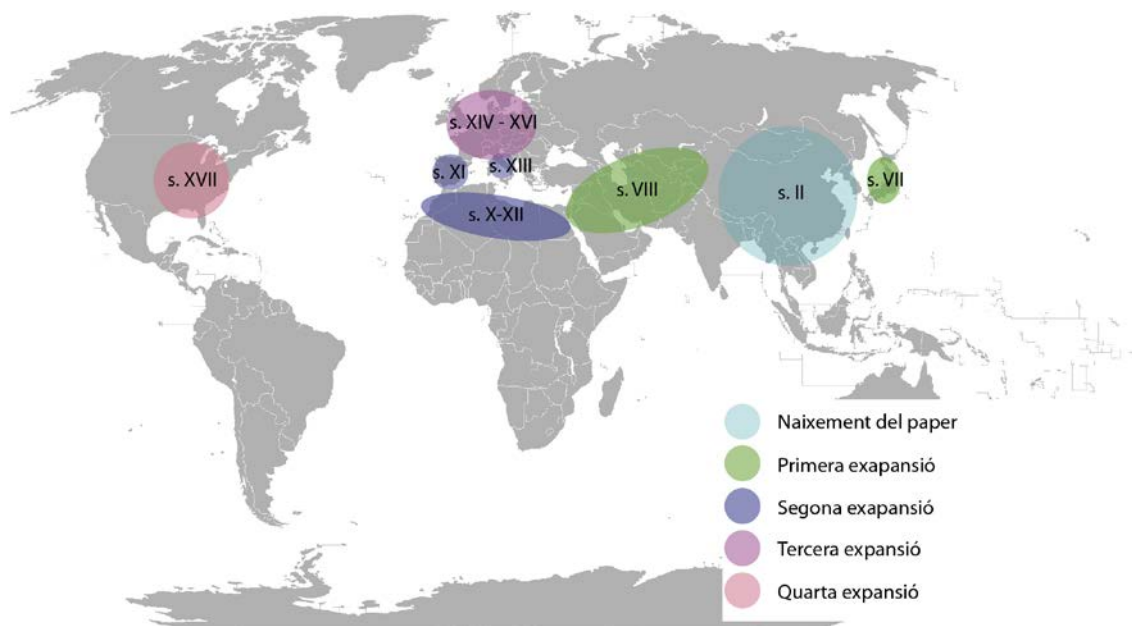
La primera referència d'ús de paper en entorn llatí apareix a la *Schedula diversarum artium* del segle XII escrita pel monjo Teòfil (s. XI – XII)<sup>12</sup>. L'arribada del paper a l'Europa medieval coincideix amb el canvi cultural produït gràcies al contacte amb la cultura islàmica que havia preservat les obres filosòfiques gregues. Així, els estudiosos de l'època es van poder introduir en les matemàtiques, la física o en textos d'autors com Aristòtil.

---

<sup>11</sup> Individu que conservà la religió cristiana sota la dominació islàmica de la península Ibèrica. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

<sup>12</sup> No existeix un consens en les dates de naixement i mort, el que és segur és que va viure a cavall del segle XI i XII.





*Fig. 5. El paper neix a la Xina al segle II, als segles VII i VIII entra al Japó i al món islàmic (primera expansió), entre els segles X i XIII s'expandeix cap a l'oest (segona expansió) i durant els segles XIV i XVI es popularitza per la resta d'Europa. Fins al XVII no s'exportarà a l'Amèrica del Nord. (Aquesta imatge, "MapaDifusióPaper" és un derivat de "Mapa mundi blanco.PNG" de Fobos92 utilitzat sota llicència CC BY-SA 3.0 per Marta Artigas i Coll.)*

Es començarà a defensar la tècnica i l'artesania com a dons oferts per Déu, i es produirà un avenç tècnic destacable, com és el cas dels molins accionats per l'aigua (ideats en època clàssica). Amb aquests canvis culturals Europa s'apropiarà de la producció paperera introduint diversos canvis. La innovació més destacada serà la introducció dels martells accionats hidràulicament per desfibrar els draps de lli, cotó i canem. Això permetrà millorar la qualitat de la pasta de paper i reduirà el temps de producció. La forma mòbil tradicional també es modificarà per una forma amb trama metàl·lica, i l'encolat, en comptes de fer-se amb midó com es feia al món àrab, es farà amb gelatina animal.

L'apogeu més destacat de la producció de paper europea es produirà durant la segona meitat del segle XIII a Fabriano (Itàlia). El mestres d'aquest molí són els primers d'introduir una marca al paper, el que actualment s'anomenen marques i contramarques d'aigua i filigranes. Es tracta d'un símbol que quedava imprès al paper visible només per transparència. A diferència de la filigrana xinesa amb



objectius decoratius, a Europa distingia el molí on s'havia produït el paper i fins i tot identificava tipus de paper dins un mateix molí. A més, era també un símbol de qualitat.

A la meitat del segle XIV i durant el segle XV, es va produir la difusió dels coneixements del procés de fabricació i dels mateixos mestres artesans fins a França i Alemanya. Amb aquesta emigració d'artesans es difon un sistema de fabricació més o menys homogeni que durarà fins a dos segles.

El paper es començarà a utilitzar per escriure els esborranys de documents oficials, mentre els definitius seguiran redactant-se sobre pergamí. Malgrat que per la documentació oficial i la lectura culta, el paper era un suport temporal i preparatori, en la literatura laica emergent va ser utilitzat com a suport definitiu.

A banda de ser un suport d'escriptura, entre els segles XIV i XV comença a utilitzar-se com a suport pel dibuix. El dibuix com a preparació de les obres pren una importància cabdal en l'execució artística, diferenciant-se de la producció medieval anterior durant la qual es repetien models iconogràfics més o menys rígids i el dibuix era una mer traç esquemàtic que quedava cobert per l'or i el color. L'evolució pictòrica cap al Renaixement reforça el protagonisme del dibuix com a base essencial de la formació de l'artista i de la projecció d'obra.

Cal afegir que el segle XV, amb la invenció de la impremta, l'ús del paper augmenta. El pergamí era molt més higroscòpic i tècnicament complicava la impressió. A més, l'avenç que suposava la velocitat de la impremta no tenia sentit si la producció del suport era lenta.

A Europa la producció de paper evolucionarà notablement i es produiran multitud de canvis en les diferents fases del procés.

La *Taula 1*. mostra una cronologia que reflecteix les innovacions tècniques en l'elaboració ja no tradicional del paper. Contempla el període comprès entre l'any 1650 i el 1840.



Innovacions entre 1650 i 1827		
1650	S'afegeix alum (sulfat d'alumini) a les tines de podrir	-Es redueix el pH i la cel·lulosa es malmet. -Papers més fràgils.
1680-1710	Pila Holandesa ( <i>veure Fig. 6 i Fig. 7</i> )	-Talla les fibres. -Menys temps de producció, més homogeneïtat i menys resistència mecànica.
1757	Paper vitel·la – John Baskerville	-S'elimina la verjura amb una nova forma. S'aconsegueix paper llis.
1797	Paper continu amb forma rodona – Michael Leisten Schneider	-No comença a utilitzar-se fins el 1809 amb John Dickinson
1798	S'afegeixen blanquejants com el clor	-Trenca els enllaços de la cel·lulosa. -Papers més fràgils.
1798	Paper continu en taula plana – Louis-Nicolas Robert, millorada per John Gamble	-Disminueix els recursos humans necessaris. -Molt lenta i d'assecatge poc efectiu.
1806	Màquina Fourdrinier – Germans Henry i Sealy Fourdrinier	-Desenvolupada a partir de la taula plana. -Direccionament de fibres. - No permet filigrana.
1807	Encolat en tina amb colofònia i alum – Morig Friedrich Illig	-pH àcid. -Resistència baixa.
1809	Forma rodona - John Dickinson	-Paper més o menys espès -Permet la filigrana (a diferència de la taula plana/Màquina de Fourdrinier.)
1827	Dandy Roll	- Filigranes en clarobscur.
Modificacions en les pastes (a partir de 1840)		
1840	Pasta mecànica- Köller	-La matèria primera és fusta. -Contingut elevat de lignina i hemicel·luloses. -Baix contingut en cel·lulosa. -Papers de baixa qualitat. Es degraden depressa.
Cap el 1840	Pasta química (al sulfit i al sulfat o a la sosa o pasta <i>Kraft</i> )	-No conté impureses -Disminució del grau de polimerització de la cel·lulosa
	Pasta semi química	-Combina les dues anteriors

Taula 1.

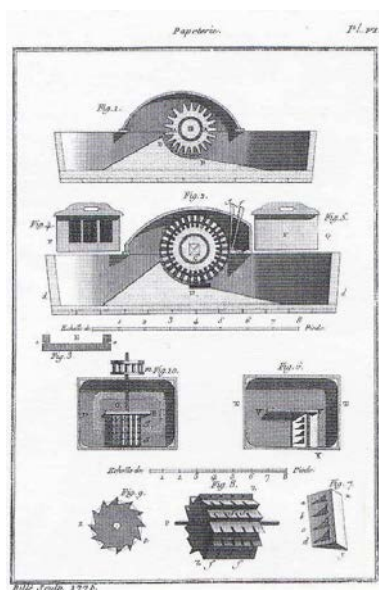


Fig. 6. Esquema de la pila holandesa segons *Art de faire le papier*. (Muñoz Viñas, 2010)



Fig. 7. Fotografia d'una pila holandesa. (Muñoz Viñas, 2010)

Actualment, les màquines de paper comú segueixen basant-se en la màquina de Fourdrinier, malgrat que l'aparença sigui totalment diferent i incloguin molts més passos i peces. Funcionen a una velocitat molt més elevada i produeixen massivament.

Es podria concloure que sense els grans imperis (inclòs l'imperi global actual) amb burocràcies complexes i l'afany per popularitzar idees, mai hauria estat necessària la producció i difusió del paper com a suport d'escriptura comú.

### 3. Composició i estructura fisicoquímica del paper

Com bé sabem, l'essència del paper és la cel·lulosa (amb un grau més o menys alt de polimerització), però segons els tipus de pastes també conté altres components com les hemicel·luloses i la lignina en més o menys quantitat. La cel·lulosa, pel rol protagonista que té en el paper, serà tractada en el present treball amb més exhaustivitat que les altres dues, les quals tenen composicions molt més complexes i diverses (no es pot parlar d'una hemicel·lulosa o una lignina, són noms que designen un grup de productes ampli) fora dels objectius d'aquest text.

#### 3.1. Cel·lulosa, Hemicel·lulosa i Lignina

Les cèl·lules vegetals de les plantes superiors, a diferència de les animals, tenen parets cel·lulars la rigidesa de les quals permet a la planta sostenir-se per damunt del terra suportant el seu pes. Aquesta rigidesa s'aconsegueix a partir de capes coaxials de microfibrils de cel·lulosa dispersades en una matriu amorfa d'hemicel·luloses i lignina.<sup>13</sup> La cel·lulosa és doncs el component principal de les cèl·lules vegetals - el seu esquelet-, però no l'únic. Per fer paper l'objectiu és eliminar tot allò que no sigui cel·lulosa, però sovint no s'aconsegueix del tot. La composició resultant acostuma a contenir cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina (aquestes últimes en quantitats més notables en pastes d'origen llenyós).

En els següents apartats es desenvolupen de manera més detallada els components anomenats.

---

<sup>13</sup> (Hortal, 2007)

### 3.1.1. La cel·lulosa

**La cel·lulosa** és una macromolècula, un polímer orgànic natural. És el polisacàrid més abundant i senzill de la naturalesa, base de totes les fibres vegetals i sobretot present en plantes superiors, però també en moltes inferiors, bacteris i alguns animals inferiors.<sup>14</sup>

La forma més pura de cel·lulosa a la naturalesa es troba en el cotó, amb un 98% en contingut de cel·lulosa de pes molecular proper al 500.000<sup>15</sup>.

La cel·lulosa és un hidrat de carboni de fórmula química  $(C_6H_{10}O_5)_n$  on  $n$  representa el número variable de monòmers de glucosa i el grau de polimerització (g. p.). És un homopolisacàrid<sup>16</sup> lineal format per monòmers de  $\beta$ -D-glucopiranos, o més exactament, de cel·lobiosa, que és la unitat que estructuralment es repeteix. (Veure Fig. 14).

La  $\beta$ -D-glucopiranos és un monosacàrid de glucosa (hexosa)<sup>17</sup> constituït en la seva forma lineal per 6 àtoms de carboni, una funció aldehyd i un grup hidroxil a cadascun dels carbonis restants (5 grups OH en total) (Veure Fig. 8).

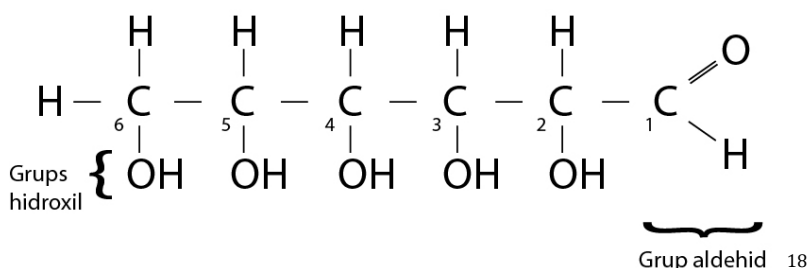


Fig. 8. Molècula de glucosa en forma lineal.

Els carbonis d'aquesta molècula (com els de la majoria de sucres) són asimètrics, és a dir, estan enllaçats a quatre radicals diferents. A causa d'aquesta asimetria es

<sup>14</sup> (Banik, Cremonesi, de La Chapelle, & Montalbano, 2003)

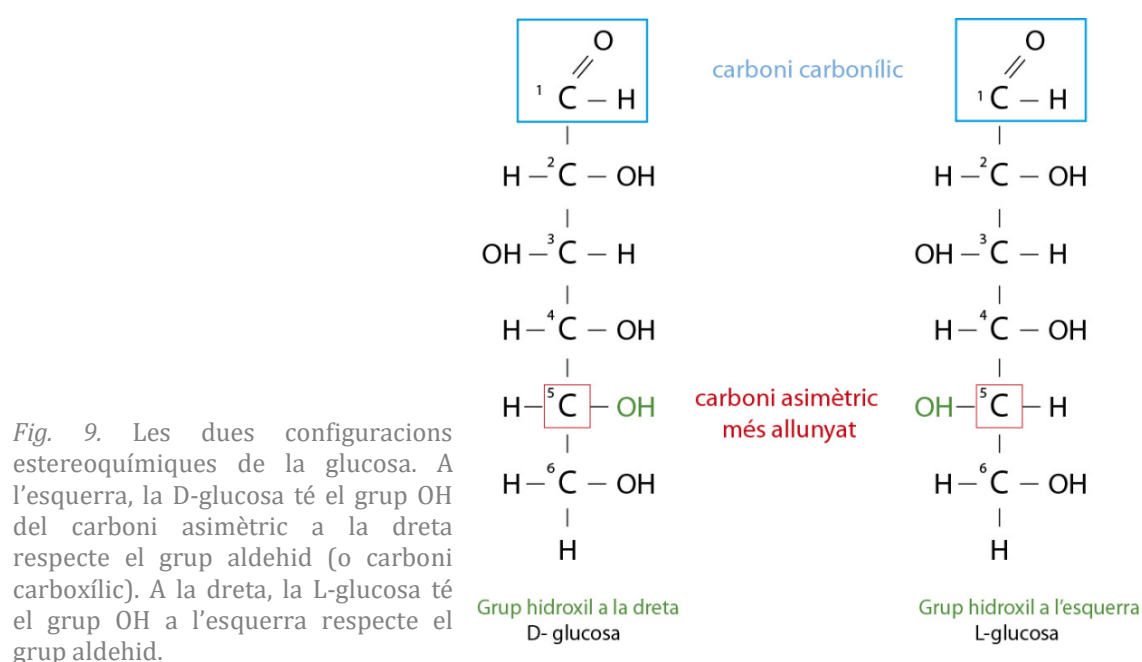
<sup>15</sup> Cal tenir present que la cel·lulosa d'un paper ja ha estat parcialment alterada pels processos de producció respecte la cel·lulosa nativa i per tant sempre tindrà un pes molecular més baix.

<sup>16</sup> Format per un sol tipus de monosacàrids. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

<sup>17</sup> Els sucres s'anomenen segons el nombre de carbonis de la molècula: trioses (3C), tetroses (4C), pentoses (5C), etc.

<sup>18</sup> A partir d'aquest apartat, totes les imatges han estat creades per l'autora, Marta Artigas i Coll, a no ser que s'expliciti el contrari al peu d'imatge.

distingeixen dues configuracions estereoquímiques<sup>19</sup>: D i L (*dextro* i *levo*), les quals descriuen la posició de la funció OH del carboni asimètric més allunyat respecte el carboni amb funció aldehyd en posició vertical i lineal, en aquest cas, és el penúltim carboni, ja que l'últim està enllaçat a dos hidrògens i per tant no és asimètric. Així doncs, quan el grup hidroxil del C-5 es trobi a la dreta respecte el carboni carbonílic s'anomenarà D-, mentre que si es troba a l'esquerra, serà L-. Segons això, la D-glucosa és aquella que el grup hidroxil del penúltim carboni es troba a la dreta respecte el grup aldehyd (*Veure Fig. 9*).



Aquesta cadena es presenta sovint en forma de cicle, ja que és la seva forma enèrgicament més estable<sup>20</sup>, tot i que també es pot presentar de forma lineal. La formació del cicle és possible gràcies a la presència de l'aldehyd, capaç de reaccionar amb l'alcohol formant un enllaç hemiacetal<sup>21</sup>(*veure Fig. 10*) intramolecular, i a l'estructura de la molècula, en la qual aquests àtoms es troben propers en l'espai. En la ciclització, el doble enllaç de l'oxigen del grup carbonil

<sup>19</sup> Es poden donar dues posicions en l'espai diferents, les quals són la imatge especular l'una de l'altra però no es poden superposar.

<sup>20</sup> (Berg, Tymoczko, & Stryer, 2008)

<sup>21</sup> Enllaç resultant de l'addició d'un grup hidroxílic al doble enllaç C=O d'una funció aldehydica o cetònica. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

s'obra i s'enllaça a l'hidrogen del grup OH del C-5, deixant de ser un grup carbonil i esdevenint hidroxil. D'aquesta manera, el cicle es tanca amb l'oxigen que ha quedat amb un enllaç lliure unint-se al C-1 (veure Fig. 11). El cicle resultant està format per 6 elements, un dels quals és oxigen i per tant s'anomena piranosa<sup>22</sup>.

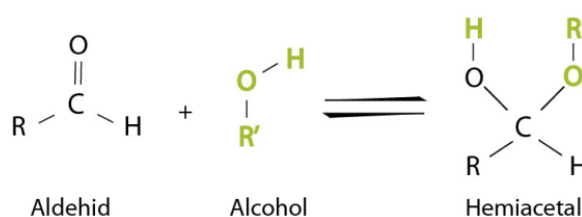
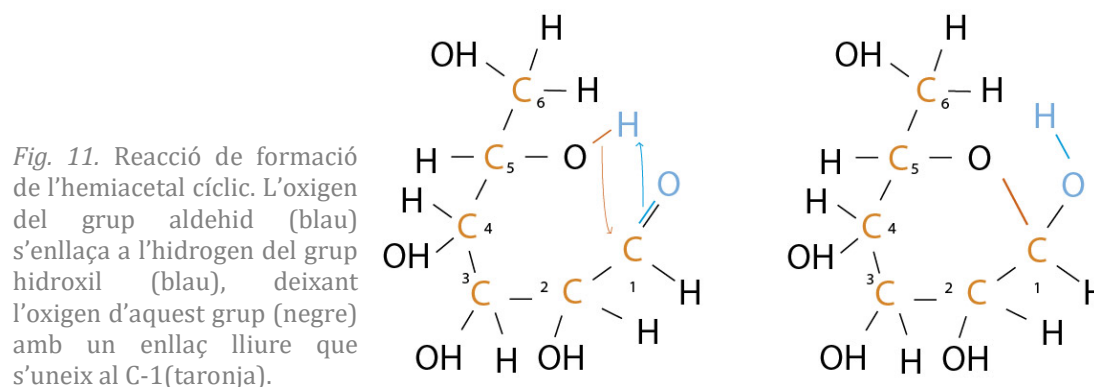


Fig. 10. Enllaç hemiacetal. L'oxigen de l'aldehid (negre) s'enllaça amb l'hidrogen de l'alcohol (verd). L'oxigen de l'alcohol (verd) s'enllaça amb el carboni de l'aldehid (negre) formant l'hemiacetal.



En la ciclització es crea un centre asimètric addicional<sup>23</sup>: el C-1 de la cadena oberta (el carboni carbonílic) esdevé asimètric en el cicle. A causa d'aquest carboni, es poden donar dues estructures que difereixen en la posició del grup hidroxil respecte el pla de l'anell, anomenades anòmers  $\alpha$  i  $\beta$ . En l' $\alpha$ -D-glucopiranos el grup OH del carboni anomèric (C-1) es troba en posició axial respecte el pla de l'anell, és a dir, està al costat de l'anell oposat al  $\text{CH}_2\text{OH}$ . La  $\beta$ -D-glucopiranos, en canvi, té el grup OH en posició equatorial, al mateix costat de l'anell que el centre quirals<sup>24</sup> (Veure Fig. 12).

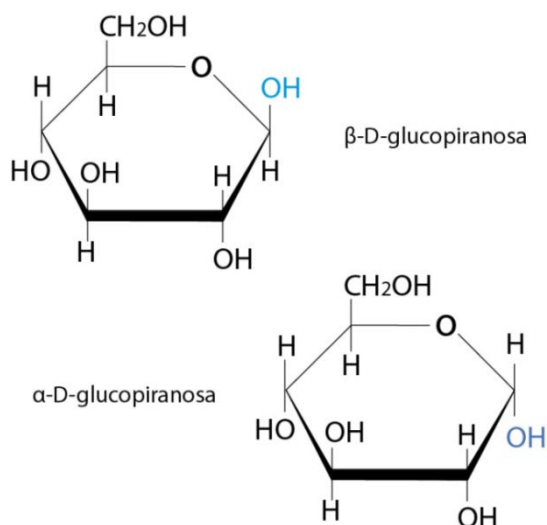
<sup>22</sup> El terme *pirano* fa referència a un anell de 6 elements que conté oxigen.

<sup>23</sup> (Berg, Tymoczko, & Stryer, 2008)

<sup>24</sup> És l'àtom de carboni que determina si la molècula és D o L.



Fig. 12. Anòmers de la D-glucopiranos. L'oxigen del grup carbonil obre l'enllaç cap a l'hidrogen i l'enllaç lliure de l'altre oxigen s'enllaça amb el C-1. Es formen la  $\beta$ -D-glucopiranos (a dalt) amb el grup hidroxil del C-1 en posició equatorial (en blau), i l'  $\alpha$ -D-glucopiranos (a baix) amb el grup hidroxil del C-1 en posició axial (en blau). En aquesta representació els carbonis es sobreentenen a cada angle de l'hexàgon.



Però aquest anell no és pla, sinó que la geometria tetraèdrica dels àtoms de carboni fa que adopti forma de cadira o de nau segons els seus enllaços axials o equatorials. Els enllaços axials són aquells més o menys perpendiculars al pla de l'anell, els equatorials, en canvi, es troben si fa no fa al mateix pla de l'anell. Així, els enllaços axials situats al mateix costat de l'anell es molesten entre ells, mentre que en els equatorials, trobant-se més allunyats, es molesten menys. En la D-glucopiranos la forma més habitual és l'anomenada de cadira, on predominen enllaços axials ocupats per hidrògens, i els grups més grans (-OH i -CH<sub>2</sub>OH) es troben en posició equatorial i per tant més allunyats entre ells. La glucosa en forma de vaixell és molt menys habitual a causa de l'impediment estèric<sup>25</sup> (Veure Fig. 13).

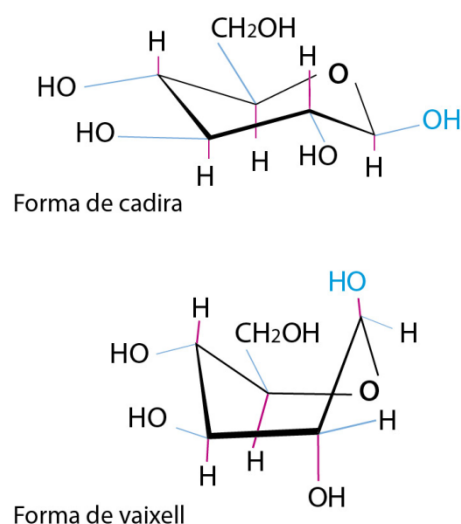
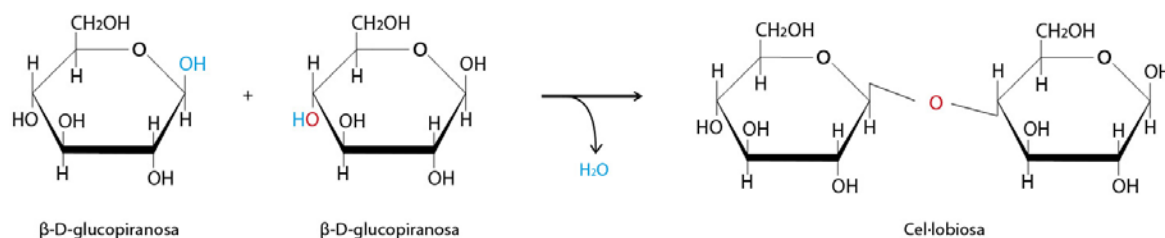


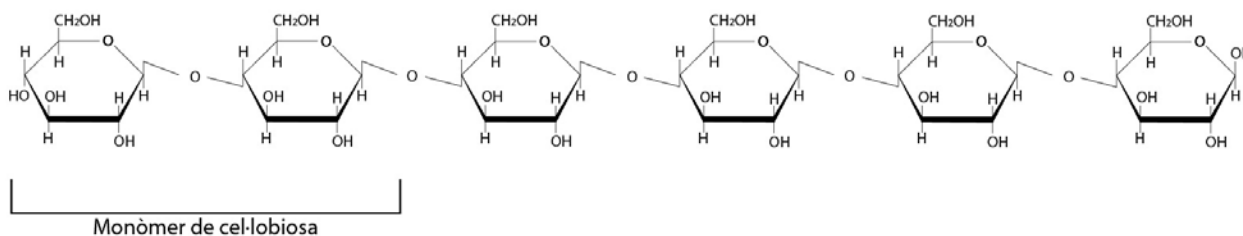
Fig. 13. Conformacions dels anells piranòsics. A dalt, la forma de cadira amb els enllaços axials (fúcsia) ocupats per hidrògens. A baix la forma de vaixell amb els enllaços equatorials (blau) ocupats per hidrògens.

<sup>25</sup>Fenomen que s'esdevé quan un procés químic, una reacció o un simple canvi de configuració o de conformació no poden tenir lloc com a conseqüència del volum dels àtoms o dels grups d'àtoms de la molècula. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

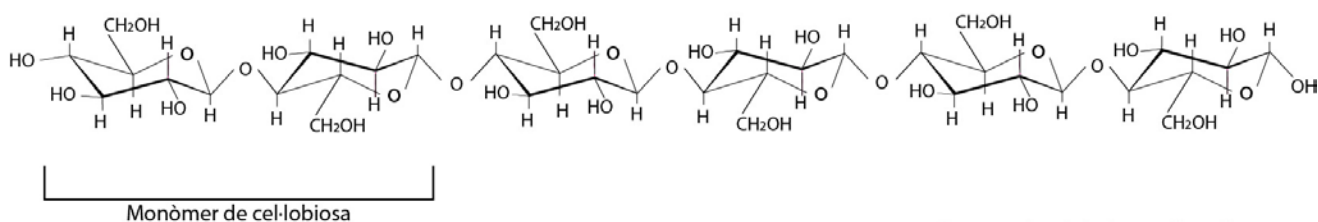
Dues molècules de  $\beta$ -D-glucopiranososa es poden enllaçar formant el disacàrid cel·lobiosa. Aquest disacàrid es forma gràcies a una reacció de condensació entre les dues molècules. S'elimina una molècula d'aigua en reaccionar els grups OH dels C-1,4. Aquest enllaç s'anomena enllaç  $\beta$ -1,4-glucosídic<sup>26</sup>. Aquesta molècula de cel·lobiosa pot seguir enllaçant-se amb altres molècules iguals eliminant una molècula d'aigua i formant un enllaç a la posició C-1 d'una banda i un enllaç C-4 a l'altra (veure Fig. 14). Amb cada condensació anirà pujant el grau de polimerització fins a formar la cadena de cel·lulosa. Gràcies a la configuració  $\beta$ , les cadenes formades poden ser molt llargues i rectilínies.<sup>27</sup>



Formació de la cel·lobiosa per reacció de condensació. S'elimina una molècula d'aigua.



Cadena de cel·lulosa formada per la unió de diversos monòmers de cel·lobiosa.



Disposició espacial amb la forma de cadira.

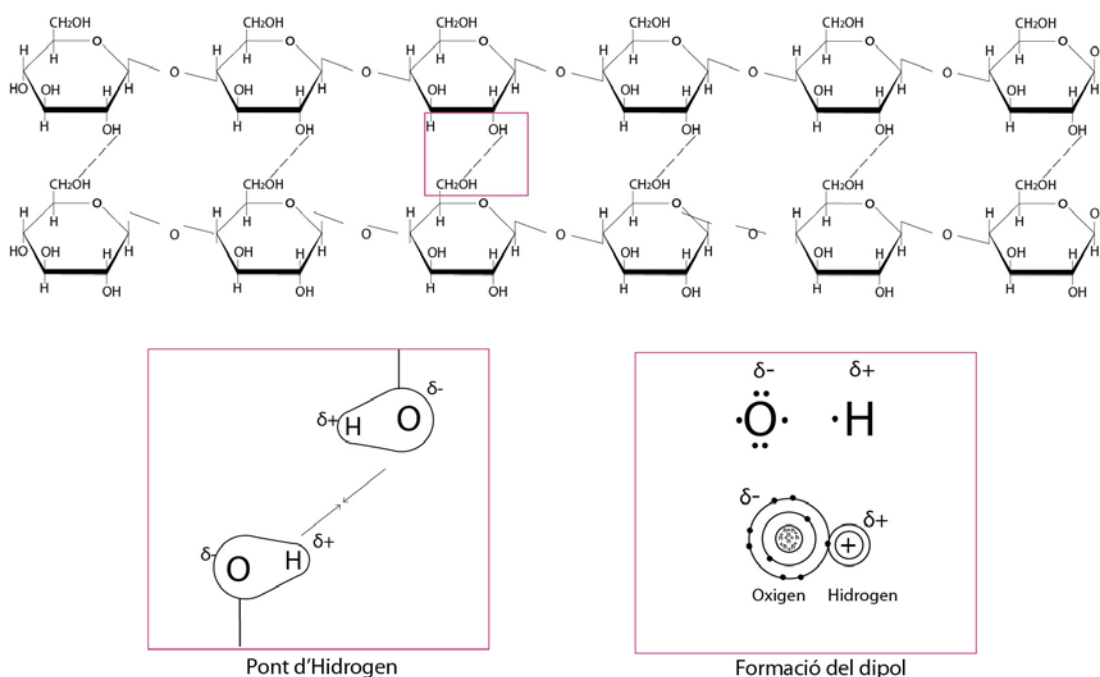
Fig. 14. Formació del monòmer de cel·lobiosa i de la cadena de cel·lulosa. A dalt, la reacció de condensació on dues molècules de glucosa s'addicionen eliminant una molècula d'aigua. Al mig, un fragment de cadena de cel·lulosa amb tres monòmers de cel·lobiosa. A baix, la mateixa cadena representada amb la seva disposició espacial.

<sup>26</sup> L'enllaç del midó és  $\alpha$ -1,4-glucosídic.

<sup>27</sup> (Berg, Tymoczko, & Stryer, 2008)

Les cadenes paral·leles formen microfibril·les o fibril·les elementals gràcies a la interacció que es crea mitjançant els ponts d'hidrogen, generant així estructures rígides. Els ponts d'hidrogen són forces d'atracció que es produeixen quan un hidrogen s'ha enllaçat amb un element d'electronegativitat<sup>28</sup> molt elevada. L'únic electró que té l'hidrogen queda molt desplaçat cap a aquest element electronegatiu i deixa el nucli de l'hidrogen més descobert, i per tant amb càrrega positiva. Aquest atrau altres electrons d'elements d'altres molècules formant així l'enllaç (*veure Fig. 15*). Es produeixen dos tipus d'interaccions:

- Donador-acceptador. El protó (hidrogen carregat positivament -  $H^{\delta+}$ ) és acceptador dels electrons no enllaçants de l'oxigen que té una electronegativitat molt elevada i n'és el donador.
- Forces d'atracció electrostàtica. L'hidrogen està carregat positivament i l'oxigen negativament, de manera que s'atrauen entre ells.

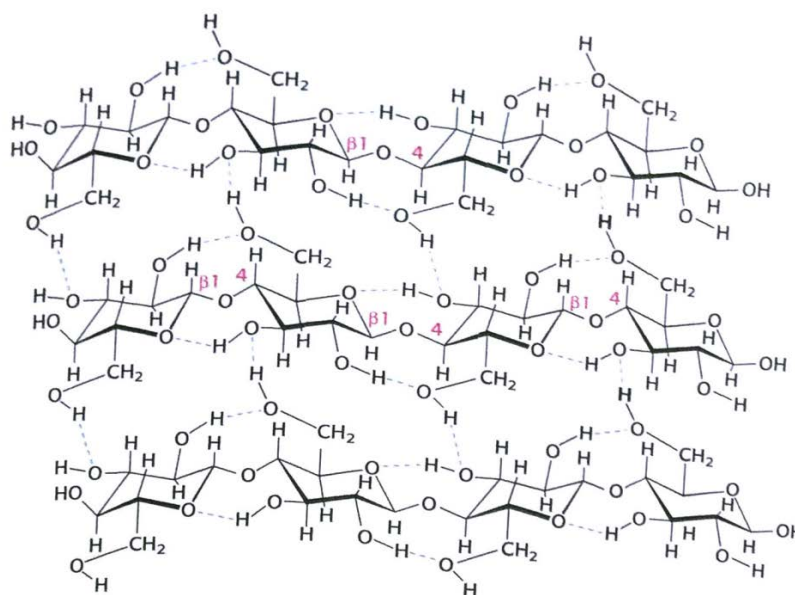


*Fig. 15.* Formació dels ponts d'hidrogen. L'oxigen, que és més electronegatiu, atrau l'únic electró de l'hidrogen, deixant el nucli descobert, i per tant amb càrrega positiva, i carregant-se ell mateix negativament. Els electrons no enllaçants de l'oxigen atrauen l'hidrogen i ambdós àtoms, carregats contràriament, s'atrauen electroestàticament.

<sup>28</sup> Capacitat que té un àtom per a atreure els electrons de l'enllaç covalent que forma amb un altre àtom, és a dir, tendència que presenta un àtom a compartir desigualment els electrons de l'orbital o els orbitals del seu enllaç. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

A banda d'aquestes unions intermoleculars, també poden existir unions intramoleculars, és a dir, que es creen en la mateixa cadena quan parts d'aquesta es troben a una distància adequada per crear altres ponts d'hidrogen (veure Fig. 16). Les hemicel·luloses i la lignina, com s'explicarà més endavant, no poden formar aquests enllaços.

Fig. 16. Cadenes de cel·lulosa unides per ponts d'hidrogen (línies discontinues). Hi ha enllaços intermoleculars i intramoleculars. (Berg, et al., 2008)



Les cadenes unides per ponts d'hidrogen formen estructures fibril·lars terciàries, que al seu torn s'uneixen per forces de Van der Waals<sup>29</sup>, de força menor als ponts d'hidrogen, formant fibres. Però la cel·lulosa no forma tan sols estructures ordenades (cristal·lines) com l'esmentada, sinó també amorfes, on les cadenes es disposen aleatòriament. Les zones cristal·lines (entre un 55% i un 75% de la fibra) són més estables, difícils de penetrar per dissolvents i reactius, comuniquen rigidesa i presenten una elevada resistència a la solvatació, a la tracció, a l'allargament i estabilitat dimensional. Les zones amorfes, en canvi, són més accessibles i susceptibles a les reaccions químiques, s'inflen, allarguen fàcilment, i són més flexibles.<sup>30</sup> Aquestes zones cristal·lines i amorfes no són clarament diferenciables. Les zones cristal·lines permeten la formació i estabilitat del full, mentre que les zones amorfes aporten la flexibilitat i higroscopicitat.

<sup>29</sup> Forces intermoleculars de menor intensitat que els ponts d'hidrogen.

<sup>30</sup> (García Hortal, 2007)

### 3.1.2. Les hemicel·luloses

**Les hemicel·luloses** són heteropolisacàrids ramificats, per tant estan formats per diversos monòmers com pentoses i hexoses, units per diferents tipus d'enllaços acetàtics<sup>31</sup> i glicosídics<sup>32</sup>  $\alpha$  i  $\beta$ . Estan constituïdes, principalment, per les pentoses xilosa i arabinosa i les hexoses glucosa, manosa i galactosa, a més d'àcids urònics (veure Fig. 17). Aquests sucres poden formar diverses estructures polimèriques variables segons l'espècie vegetal (en les frondoses, per exemple predominen els *glucuronoxilans*, formats per xiloses, grups acetil i àcids 4-O-metilglucurònics). Són estructures ramificades de baix pes molecular (grau de polimerització inferior a 300) i amorfes. Són la matriu de suport de les microfibril·les de cel·lulosa, però la seva estabilitat química és menor, per les característiques esmentades. Per aquestes característiques, també tenen més tendència a formar ponts d'hidrogen, sent una interferència per la formació d'enllaços febles entre les cadenes de cel·lulosa.

Les molècules d'hemicel·lulosa es formen a partir d'una cadena base on es repeteix la unitat estructural (el monòmer) i cadenes laterals (ramificacions)<sup>33</sup>. Cada hemicel·lulosa està formada per monòmers diferents i mai iguals a la cel·lobiosa (el monòmer de la cel·lulosa). A més, la composició i estructura varia segons la fusta i fins i tot segons la zona de l'arbre.

---

→ Per diferenciar la cel·lulosa i la hemicel·lulosa en termes pràctics s'han establert tres categories: l'alfa-cel·lulosa, la beta-cel·lulosa i la gamma-cel·lulosa. Cadascuna té un grau de polimerització superior a l'anterior, de manera que una alfa-cel·lulosa tindrà un g.p. més elevat que una beta-cel·lulosa, i aquesta més elevat que la gamma-cel·lulosa. D'aquestes només és considerada cel·lulosa com a tal l'alfa-cel·lulosa, mentre que la beta i la gamma serien hemicel·luloses.

---

<sup>31</sup> Enllaç produït per la reacció en medis àcids d'aldehids i cetones que va més enllà de l'hemiacetal.

<sup>32</sup> Enllaç format entre el carboni anomèric de la glucosa i l'oxigen hidroxílic d'un alcohol. (Berg, et al., 2008)

<sup>33</sup> (Carballo Abreu & Arteaga Crespo, sense data)

Estructuralment són molt semblants a la cel·lulosa. La seva diferència reactiva és de caràcter més físic que no pas químic. Com que són més amorfes i per tant tenen un grau de cristal·linitat baix, són més accessibles als reactius. D'altra banda, les hemicel·luloses tenen un grup aldehyd ( $R-CH=O$ ) que permet reaccions d'oxidació-reducció<sup>34</sup>, grups hidroxil (OH) que poden causar reaccions de nitració<sup>35</sup>, acetilació<sup>36</sup> i oxidació, i finalment, l'enllaç glicosídic està exposat a la hidròlisi (veure apartat 4.2.1. *La hidròlisi*, pg. 37).

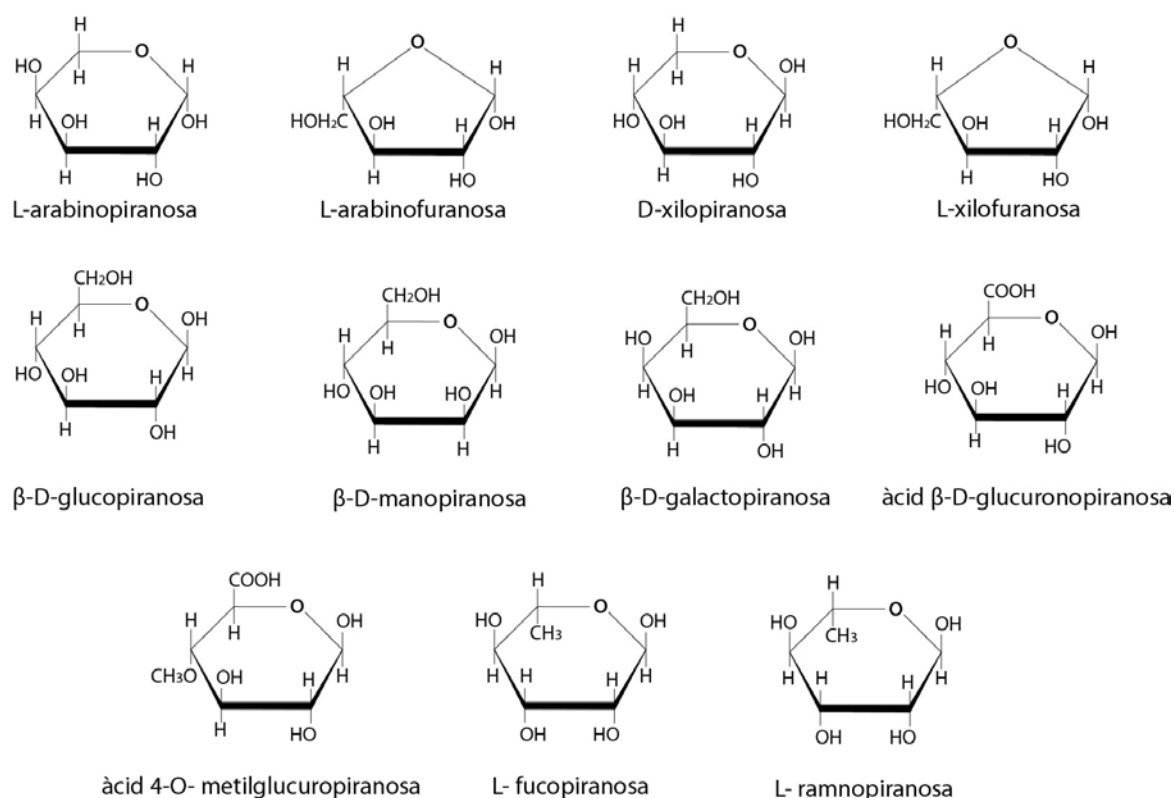


Fig. 17. Alguns monosacàrids que configuren les cadenes d'hemicel·lulosa: pentoses (L-arabinofuranosa i L-xilofuranosa), hexoses (L-arabinopiranososa, D-xilopiranososa, β-D-glucopiranososa, β-D-monopiranososa, β-D-galactopiranososa), àcids urònics (àcid β-D-glucuronopiranososa i àcid 4-O-metilglucuronopiranososa) i dexoximonosacàrids (L-fucopiranososa i L-ramnopiranososa).<sup>37</sup>

<sup>34</sup>Reaccions que una de les substàncies perd electrons (oxidació) i l'altra en guanya electrons (reducció).

<sup>35</sup> Reacció de substitució en la qual un àtom d'hidrogen ( *substitució directa* ) o un altre àtom o un grup d'àtoms ( *substitució indirecta* ) és bescanviat per un grup nitro, -NO<sub>2</sub>. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

<sup>36</sup> Substitució en una molècula d'un hidrogen per un grup acil RCO—. (Enciclopèdia Catalana, sense data)

<sup>37</sup> De manera més simplificada també s'anomenen arabinosa, xilosa, glucosa, manosa, galactosa, àcid glucurònic, àcid metilglucurònic, fucosa i ramnosa.

Tipo Hemicelulosa	Estructura simplificada	Presencia	Cantidad (% peso)	Ratio molar	DP
<b>Galactoglucomanano</b>	$\rightarrow G - M - M - M - G - M - M - M \rightarrow$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;">GAL   Ac</div> <div style="text-align: center;">Ac   GAL</div> </div>	Coníferas	5-8	M 3 G 1 Gal 1 Ac 1	100
<b>(Galacto) glucomanano</b>		Coníferas	10-15	M 4 G 1 Gal 0,1 Ac 1	100
<b>Glucomanano</b>	$\rightarrow G - M - M - G - M \rightarrow$	Frondosas	2-5	M 1-2 G 1	200
<b>Arabinoglucuronoxilano</b>	$\rightarrow X - X - X - X - X_5 \rightarrow$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;">[X]   [GL]<sub>2</sub></div> <div style="text-align: center;">A</div> </div>	Coníferas	7-10	X 10 GI 2 A 1,3	100
<b>Glucuronoxilano</b>	$\rightarrow X - X - X - X \rightarrow$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;">[X]   Ac<sub>7</sub></div> <div style="text-align: center;">GI</div> </div>	Frondosas	15-30	X 10 GI 1	200
<b>Arabinogalactano</b>	$\rightarrow [GAL] - GAL - GAL \rightarrow$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;">[GAL]   [GAL]   [GAL]<sub>3</sub></div> <div style="text-align: center;">R   A   A</div> </div>	Madera alerce	5-35		200

**Abreviaturas:**
**Hexosas**

**G** Glucosa  
**Gal** Galactosa  
**M** Manosa

**Pentosas**

**X** Xilosa  
**A** Arabinosa

**Ac** Grupo acetilo ( $CH_3CO$ )  
**GI** Ácido 4 O metilglucurónico  
**R** Usualmente galactosa

Fig. 18. Tipus i estructura simplificada de les principals hemicel·luloses. (García Hortal, 2007)

L'hemicel·lulosa és un component poc desitjat en el paper i es pot eliminar a través de diversos processos, però sovint es preserva per mantenir el rendiment de la pasta ja que gràcies a la flexibilitat i la capacitat d'enllaçar-se i inflar-se, aporta densitat al full i millora les propietats físiques i mecàniques. En assecar-se, però, tendeix a mantenir la fibra rígida i dura impeding la rehidratació de la pasta.

La distinció entre hemicel·luloses i extractius no és clara<sup>38</sup>, un dels criteris és la solubilitat en aigua, però, per exemple els arabinogalactans són solubles en aigua freda i no tothom els classifica com a extractius.

<sup>38</sup> (García Hortal, 2007)



### 3.1.3. La lignina

**La lignina** és un polímer complex amb compostos aromàtics, un polifenol. És un derivat del fenil-propà, concretament del seus alcohols insaturats, sobretot aquells amb doble enllaç trans-<sup>39</sup> (veure Fig. 19). Té una estructura tridimensional molt ramificada i amorfa amb enllaços de tipus èter (C-O-C) i carboni-carboni (C-C) entre les unitats. La composició concreta varia en funció de la espècie de la planta i fins i tot dins una mateixa paret cel·lular. La seva estructura química és irregular, és a dir, els elements no s'enllacen de manera sistemàtica. És possible la unió amb polisacàrids, inclosa la cel·lulosa, formant estructures rígides complexes. A causa d'aquestes molècules rígides, la lignina no pot formar ponts d'hidrogen i és hidròfoba.

→ La lignina té un pes molecular d'entre 1000 i 4000, i en alguns casos pot arribar a 100.000)

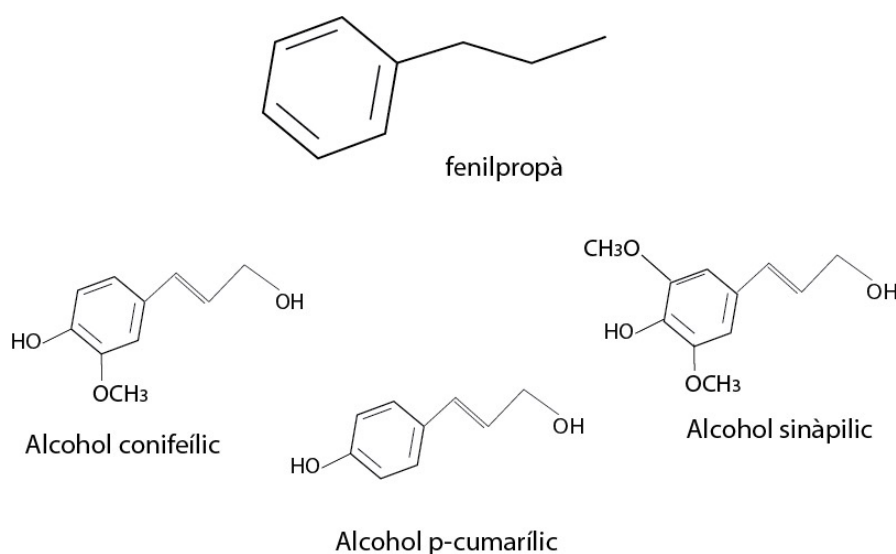


Fig. 19. Fenil propà a dalt amb els seus derivats de la lignina a baix. (En aquest tipus de representació s'obvien els hidrògens i cada vèrtex representa un carboni.) Es pot veure l'enllaç doble de tipus trans- on els grups es disposen en direccions oposades.

<sup>39</sup> Es tracta d'un doble enllaç on els grups estan situats oposadament entre ells respecte del pla de l'enllaç.

A l'anell de benzè s'hi enllacen grups hidroxil (OH) i metoxi (CH<sub>3</sub>O). Els grups metoxi acostumen a ser els més característics de la lignina, però també conté alcohols i fenols (OH) i altres grups funcionals minoritaris com els grups carboxil i carbonil.

Existeix una proposta d'estructura exemplar "tipus" que descriu la lignina de manera genèrica:

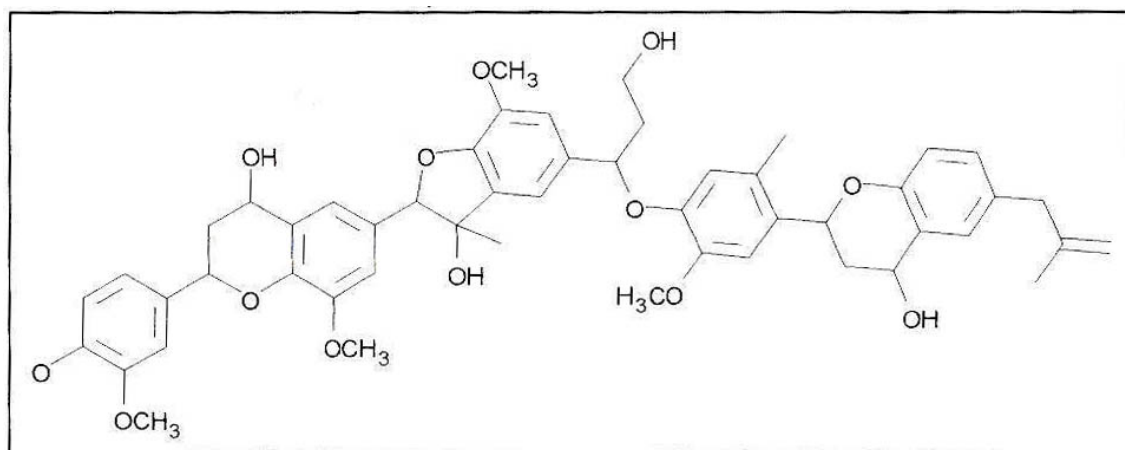


Fig. 20. Estructura tipus de la lignina. (Banik, 2003)

La lignina és un element present sobretot en pastes derivades de la fusta. És el component de la fusta més important, després de la cel·lulosa. És el material que incrusta les fibres i les parets de la cèl·lula aportant-los rigidesa i cohesió. Mentre que la cel·lulosa fa l'estructura resistent a la tracció, la lignina la fa resistent a la compressió. Es considera que és el material que defineix la fusta: sense lignina, les fibres col·lapsarien després d'alliberar el protoplasma.<sup>40</sup>

Com les hemicel·luloses, la lignina generalment és una molèstia per produir paper: és molt susceptible als factors extrínsecs, sobretot als rajos ultraviolats de la llum que li provoquen reaccions d'oxidació i la formació de cromòfors. Tot i així, en alguns casos es pot considerar adequada per aportar volum, estabilitat dimensional i rigidesa.

<sup>40</sup> (García Hortal, 2007)

### 3.2. Components minoritaris i altres components

**El midó** és un polímer derivat de la glucosa, concretament del disacàrid maltosa (similar a la cel·lobiosa però amb enllaç  $\alpha$ -1,4-glicosídic). El componen unitats d' $\alpha$ -glucopiranosas. Ha estat un dels adhesius utilitzats per l'encolat del paper en la producció xinesa, àrab i inicialment també occidental.

**Les dextrines** són productes de la descomposició del midó,<sup>41</sup> més hidrolitzables.

**La goma aràbiga** és una secreció de l'*Acacia Senegal*. Està formada per sals de Ca, Mg i K de l'àcid aràbic, un polisacàrid molt ramificat de galactosa, ramnosa, àcid glucurònic i arabinosa (*aquests sucres es troben representats a la Fig. 17*). Ha estat un aglutinant altament utilitzat des de temps antics.

La goma aràbiga i el midó són molt sensibles a l'oxidació a causa dels múltiples grups OH de la seva composició. Aquests grups s'oxiden a àcids carboxílics i cetones i augmenta l'acidesa (amb totes les conseqüències que això pot generar al paper).

**Les coles i gelatines animals** s'obtenen dels ossos, pells, tendrums i cartílags d'alguns animals mamífers. La gelatina és més pura que la cola i conté només col·lagen (la proteïna principal de les coles animals). En graus de puresa més baix, el col·lagen es barreja amb proteïnes com l'elastina o la queratina i altres materials orgànics i inorgànics. Forma una estructura fibril·lar (com la cel·lulosa) i les cadenes tenen una estructura helicoïdal. Va ser utilitzada per fer l'encolat manual del paper fins a principis del segle XIX.

**La cola i la gelatina de peix** es diferencien de les coles i gelatines anteriors perquè estan constituïdes d'un col·lagen a base d'uns aminoàcids diferents. Igualment, però, la gelatina és més pura que la cola (la primera s'obté de la bufeta

---

<sup>41</sup> (Banik, 2003)

natatòria, mentre que la segona s'obté de diverses parts del peix). S'havia utilitzat tradicionalment com a mordent per daurar.

**L'albúmina** és el nom genèric utilitzat per un grup de proteïnes que es troben, per exemple, a la clara d'ou i també a la sang humana. És un material molt fràgil i molt sensible a la temperatura, a la radiació UV, als àcids i bases, a dissolvents i a les accions mecàniques. S'havia utilitzat com a vernís per pintures sobre taula en alguns casos i com a aglutinant per les miniatures.

**El gluten** és el complex col·loïdal de les proteïnes insolubles en aigua, present en les llavors d'alguns vegetals<sup>42</sup> com el blat, l'arròs o els llegums.

El principal problema de les proteïnes no és l'oxidació, com ho era amb les gomes vegetals, sinó la hidròlisi que trenca l'enllaç peptídic entre aminoàcids. També tendeixen a reticular i en conseqüència, enrigidir.

**L'alum** de roca és una sal inorgànica trivalent: sulfat d'alumini i potassi. És la sal d'un àcid fort i una base feble, i per tant és soluble en aigua, amb un pH aproximat de 4. S'utilitzava en l'encolat en tina amb resina de colofònia. La colofònia s'havia de fer soluble en aigua mitjançant la saponificació amb sosa càustica, però perquè recuperés les propietats adhesives calia fer-la precipitar amb l'alum. Així, la resina penetrava entre les fibres i en solidificar les encolava.

**La colofònia** és una resina natural utilitzada (juntament amb l'alum) per l'encolat del paper en tina. Està formada per àcids orgànics d'alt pes molecular. És molt àcida i molt propensa a l'oxidació, i per tant fomenta la degradació del paper.

**Els tanins** són substàncies orgàniques naturals anomenades polifenols. Es troben a l'escorça de plantes com roures o alzines i algunes coníferes, en els fruits i fulles de moltes espècies i sobretot a les gales<sup>43</sup>. S'han utilitzat des de l'antiguitat per la

---

<sup>42</sup> (Banik, 2003)

<sup>43</sup> També anomenades agalles.

fabricació de tintes metal·lo-àcides (també anomenades ferro-gàl·liques) i per provocar la reticulació en les cadenes polipeptídiques del col·lagen fent les fibres més estables. Les tintes fabricades a partir de sulfats de ferro i àcid tànnic generen un subproducte altament degradant, l'àcid sulfúric, que té la capacitat d'hidrolitzar les cadenes de cel·lulosa del suport.

## 4. Les degradacions

La degradació de la cel·lulosa es deu a canvis estructurals que es produeixen sobretot per causa de la hidròlisi i l'oxidació, de caràcter químic. En el paper, però, es poden produir altres degradacions causades per canvis físics o atacs biològics.

### 4.1. Enumeració i breu descripció de les degradacions més comunes del paper<sup>44</sup>

El paper és un material orgànic exposat a diversitat de degradacions. Aquí n'enumerarem les principals.

**La hidròlisi** és el procés de trencament de les cadenes de cel·lulosa que comporta la despolimerització i per tant la pèrdua de resistència mecànica. (*Veure apartat 4.2.1. La hidròlisi*)

**L'oxidació** és la reacció que es produeix gràcies a l'elevada presència de grups hidroxil, els quals addicionen oxígens o eliminen hidrògens polaritzant la molècula i formant grups cromòfors i grups àcids que poden ser els causants de futures hidròlisis. (*Veure apartat 4.2.2. L'oxidació*)

**La deformació de les fibres** és una degradació física causada per l'absorció d'aigua per part d'aquestes. Les fibres s'inflen trencant ponts d'hidrogen i forces de Van der Waals i causant una disminució de la resistència mecànica del paper. També pot provocar la deformació la disminució del contingut d'aigua. Les fibres s'encongeixen i enrigideixen. Quan es produeixen les dues situacions, inflament i encongiment, en poc temps les conseqüències encara són més greus. A nivell macroscòpic, el resultat d'aquests canvis són ondulacions.

Essent els materials constitutius tant hidròfils és inevitable que el paper no es trobi subjecte al **biodeteriorament**.<sup>45</sup> El causen principalment microorganismes com fongs i bacteris que utilitzen el paper com terreny nutricional i de

---

<sup>44</sup> Les degradacions de caràcter mecànic (p.e. estrips) s'han obviat, ja que no tenen relació amb els factors físico-químics estrictament, sinó amb manipulacions poc curoses.

<sup>45</sup> (Banik, 2003)

reproducció.<sup>46</sup> Les alteracions tenen a veure amb l'activitat metabòlica d'aquests microorganismes i poden ser tant mecàniques i estètiques com fisico-químiques. Alguns organismes produeixen enzims capaços d'hidrolitzar el paper, altres generen pigmentació i finalment alguns fongs desprenen àcids orgànics (fomentant la hidròlisi àcida de les fibres) i certs polisacàrids adhesius.

**El fotodeteriorament** és aquell deteriorament causat per la llum. Els fenòmens que es poden donar s'anomenen fotòlisi, fotooxidació i fotosensibilització.

La llum és una radiació electromagnètica (és a dir, amb una component elèctrica i una component magnètica) amb diverses longituds d'ona<sup>47</sup> ( $\lambda$ ) i freqüències que en incidir sobre un material li aporta una certa energia. Dins l'espectre electromagnètic, la llum visible n'és una petita part. Les radiacions prou intenses com ho seria la llum ultraviolada, aporten una quantitat d'energia suficient perquè els electrons dels àtoms s'excitin i es desplacin a un orbital superior. Així es produeix fotooxidació. D'altra banda, aquesta energia aportada per les ones electromagnètiques de la llum pot trencar enllaços químics i formar-ne de nous. Tots aquests canvis provoquen no tant sols el debilitament del paper, sinó també una modificació del color.

L'anomenat **foxing** és una degradació química que causa un conjunt de taques relativament petites de coloració ocre<sup>48</sup> que sovint cobreix d'una manera més o menys intensa tot el paper. El seu origen no és del tot clar, tot i que es tendeix a atribuir a causes químiques o biològiques. Les primeres es deuen a impureses metàl·liques en el paper causant degradacions puntuals, mentre que les segones es relacionen amb el biodeteriorament.

---

<sup>46</sup> (Copedé & Paolisso, 2012)

<sup>47</sup> La longitud d'ona és la distància compresa entre dos pics consecutius d'una oscil·lació completa en la direcció de propagació. (Copedé & Paolisso, 2012)

<sup>48</sup> (Muñoz Viñas, 2010)



## 4.2. Aprofundiment a nivell químic de l'oxidació i hidròlisi àcida de la cel·lulosa

De les degradacions anomenades anteriorment es destacaran especialment la hidròlisi i l'oxidació, les quals sovint estan fortament relacionades i s'expliquen gràcies a la composició química del conjunt cel·lulósic. A més, es consideren les principals reaccions de degradació del paper.

A continuació veiem amb més detall aquestes dues alteracions:

### 4.2.1. La hidròlisi

**La hidròlisi** és el procés de trencament dels enllaços que hi ha entre les molècules de  $\beta$ -D-glucopiranososa que permeten l'existència de la cadena de cel·lulosa. Aquest trencament causa la despolimerització (les cadenes cada vegada són més curtes) fins a aconseguir la degradació total deixant cada unitat de glucosa desenllaçada de les altres, esdevenint així sucres simples.

Aquesta hidròlisi la catalitzen àcids i bases fortes<sup>49</sup>, tot i que el àcids es consideren més degradants, ja que tenen activitat catalítica fins i tot a baixa temperatura. Les bases només són capaces d'actuar sota temperatures elevades. Per tant, la hidròlisi és una degradació que es produeix quan el paper (i per tant la cel·lulosa) es troba en presència d'àcids (i bases).

La reacció es produeix en dues fases, la protonació i l'escissió pròpiament dita.

Durant la protonació s'afegeix a l'oxigen d'unió de les dues molècules de glucosa un protó hidrogen ( $H^+$ ) de la dissociació de l'àcid<sup>50</sup> present. Aquest protó enllaçat a l'oxigen causa un canvi de polaritat i

---

➔ Si la reacció hidrolítica es completa, el resultat són glucoses individuals; en cas de reaccionar tant sols parcialment, s'obtindrien hidrocel·luloses.

---

l'oxigen esdevé positiu. El conjunt es desestabilitza i per recuperar l'estabilitat, es trenca l'enllaç compartit amb l'ajuda d'una molècula d'aigua. Aquesta molècula

---

<sup>49</sup> Són capaços d'augmentar la velocitat de la reacció (la hidròlisi, en aquest cas) sense veure's afectats.

<sup>50</sup> Cal recordar que un àcid és una substància capaç d'alliberar ions hidrogen al medi.

s'enllaça a un dels àtoms de carboni que participa a l'enllaç  $\beta$ -1,4-glucosídic i després un protó quedant a l'enllaç del carboni un hidròxid. Així, el protó és com si no hagués estat afectat per la reacció i per tant es diu que actua com a catalitzador.<sup>51</sup> (Veure Fig. 21)

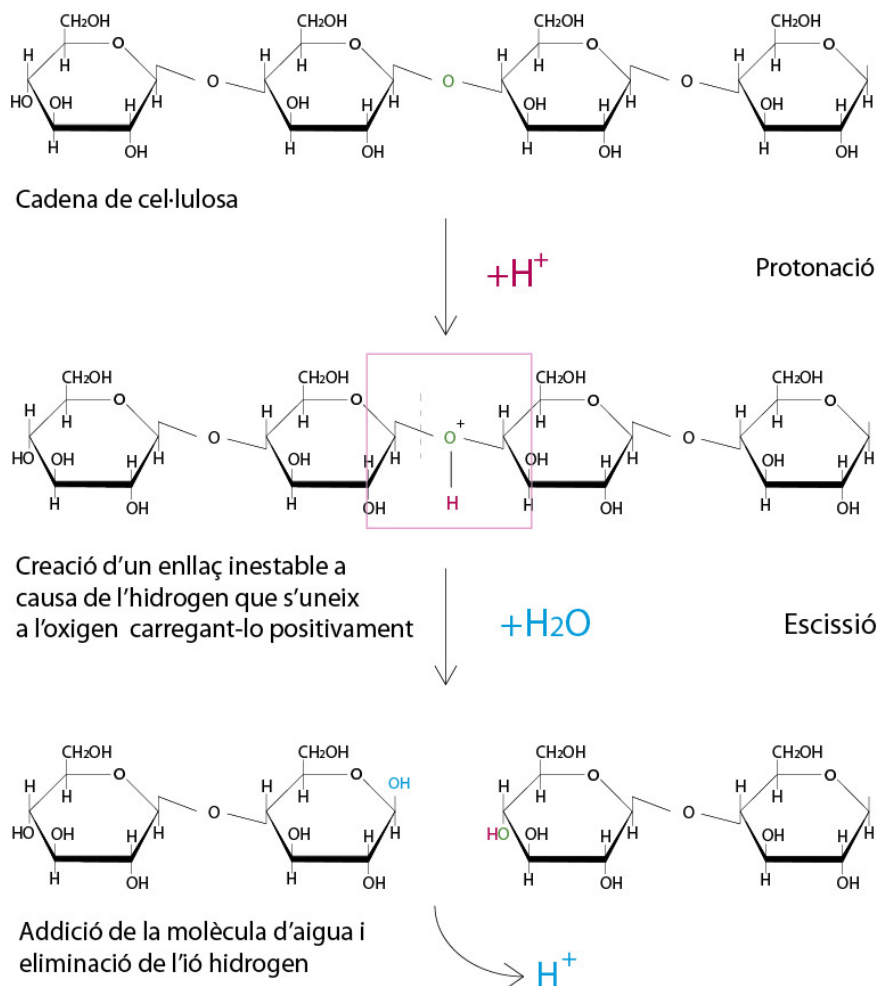


Fig. 21. A l'oxigen de l'enllaç  $\beta$ -1,4-glucosídic s'hi enllaça el protó de la dissociació de l'àcid. L'oxigen es carrega positivament i desestabilitza l'enllaç, que amb l'ajuda de l'aigua es trenca. L'aigua s'uneix a un dels carbonis participants a l'enllaç i elimina un protó.

La reacció d'hidròlisi pot avançar més de pressa quan la cel·lulosa ha estat prèviament oxidada. També és més activa a les zones amorfes de la cel·lulosa perquè estan més exposades, i la presència d'hemicel·luloses en facilita reacció.

<sup>51</sup>L'oxigen té un parell d'electrons no-enllaçants que l'hidrogen atrau, deixant l'oxigen carregat positivament i per tant inestable. Per recuperar l'estabilitat, l'oxigen atrau electrons al carboni. D'aquesta manera, qui es desestabilitza és el carboni que atrau els ions hidròxid de l'aigua per estabilitzar-se, trencant així l'enllaç amb l'oxigen.

#### 4.2.2. L'oxidació

**L'oxidació** de la cel·lulosa és un procés de deteriorament en el qual un grup alcohol primari ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ) s'oxida cap a un àcid carboxílic ( $-\text{COOH}$ ) i un alcohol secundari ( $=\text{CH-OH}$ ) oxida esdevenint una cetona ( $-\text{CO}-$ ).<sup>52</sup>

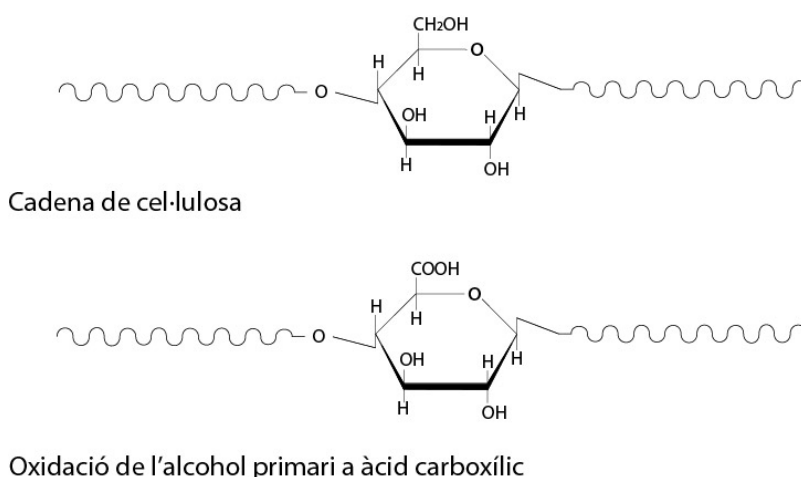


Fig. 22. Oxidació de l'alcohol primari del C-6 a àcid carboxílic ( $-\text{COOH}$ ).

El terme *oxidació* es relaciona amb l'estructura electrònica dels àtoms. Es produeix quan els àtoms o grups d'àtoms interaccionen guanyant o perdent electrons de la seva configuració electrònica. Un procés d'oxidació sempre va acompanyat d'un de reducció. El primer es pot definir com una reacció en la qual una substància perd electrons<sup>53</sup>; contràriament, el segon és un procés de guany d'electrons.

En química inorgànica aquest tipus de reaccions s'anomenen red-ox (reducció-oxidació) i sempre impliquen una substància que es redueix (i guanya electrons) i una altra que s'oxida (i perd electrons). Així, la substància que pren els electrons i es redueix serà l'agent oxidant (oxida la substància a qui ha pres els electrons), i la substància que cedeix els electrons oxidant-se serà l'agent reductor (redueix la substància a qui aporta electrons). En química orgànica, però, les transferències d'electrons poden no ser tant clares i completes. S'anomenen reaccions d'oxidació tots aquells processos en els quals una molècula orgànica addiciona àtoms més

<sup>52</sup> (Banik, 2003)

<sup>53</sup> (San Andrés Moya & Viña Ferrer, 2004)

electronegatius que el carboni<sup>54</sup> (oxigen o halògens) o bé perd hidrògens. En un procés de reducció la molècula orgànica addiciona hidrògens o perd oxígens.

Així, en les reaccions esmentades anteriorment, l'alcohol primari que oxida cap a àcid carboxílic perd dos hidrògens i guanya un oxigen, i l'alcohol secundari que oxida cap a cetona, perd dos hidrògens. L'addició d'àtoms d'oxigen i hidrogen és possible gràcies a la presència que tenen a l'atmosfera.

Aquestes reaccions produeixen grups cromòfors (compostos capaços d'absorbir radiació electromagnètica i que per tant aporten coloració) que, a banda d'una alteració cromàtica en el paper, formen ponts d'hidrogen molt més dèbils que els anteriors a la reacció alterant l'estabilitat estructural de les fibres. Si el procés oxidatiu es troba en estadis molt avançats, els grups cromòfors carbonil s'oxiden cap a grups carboxílics trencant l'enllaç existent entre el C-2 i C-3 i obren el cicle alterant l'estructura de la cadena. A més, durant l'oxidació es formen grups àcids que poden catalitzar la hidròlisi d'altres cadenes de cel·lulosa debilitant així la fibra.<sup>55</sup> (Veure Fig. 23)

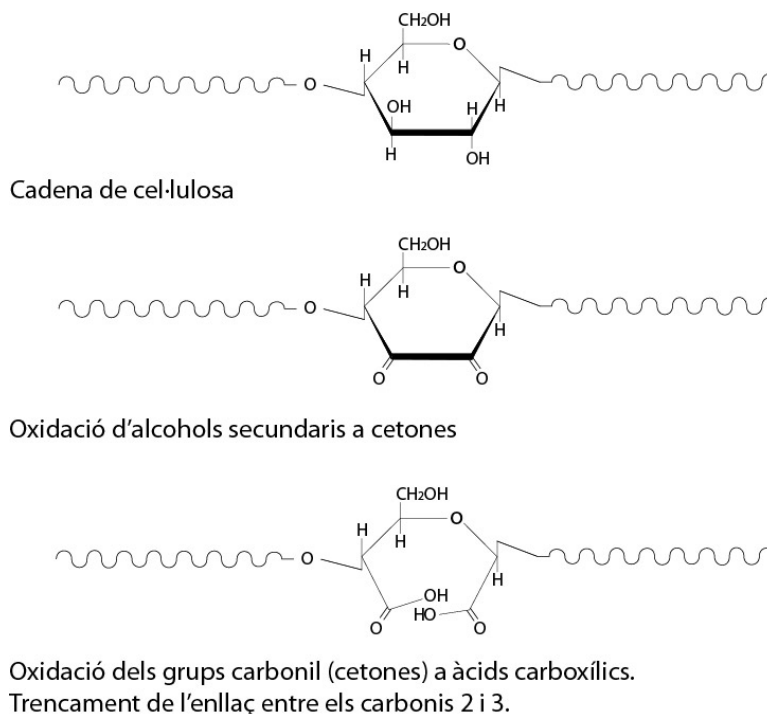


Fig. 23. Oxidació dels alcohols secundaris primer cap a cetones ( $-C=O$ ) i després cap a àcids carboxílics ( $-COOH$ ) amb la conseqüent obertura del cicle.

<sup>54</sup> (San Andrés Moya & Viña Ferrer, 2004)

<sup>55</sup> (Banik, 2003)

Les molècules de cel·lulosa poden experimentar altres reaccions oxidatives. L'alcohol primari pot oxidar cap a aldehyd (-CHO), també els alcohols secundaris poden fer-ho trencant l'enllaç carboni-carboni. Fins i tot els grups èter (-O-) poden oxidar formant nous grups èter que trenquen el cicle a l'enllaç entre el C-5 i l'oxigen.

Aquesta degradació es produeix sobretot en presència de llum, causant l'anomenada fotooxidació. La longitud d'ona amb més poder degradant és la llum ultravioleta la qual és oxidant i és capaç de trencar els enllaços dels compostos. Les molècules molt riques en electrons i constituïdes per cadenes amb molts àtoms de carboni amb enllaços senzills i dobles (com la cel·lulosa), són molt propenses a l'oxidació i el consegüent trencament d'enllaços.<sup>56</sup>

També són oxidants alguns dels productes que s'utilitzen per la fabricació del paper (p.e. blanquejants), els residus dels quals resten en el suport, o els contaminants atmosfèrics i productes químics oxidants com hipoclorits, permanganats o aigua oxigenada. D'altra banda, en la mateixa composició del paper hi ha compostos que poden ser causants de l'oxidació i hidròlisi, com la lignina que és inestable i pot formar cromòfors i àcids, amb la consegüent hidròlisi de les cadenes. Alguns elements sustentats també poden generar aquests productes degradants, com les tintes metal·loàcides que poden oxidar i acidificar.

Tant la hidròlisi com l'oxidació són degradacions que es retroalimenten entre sí. Una cadena hidrolitzada és més fàcilment oxidable i una cadena oxidada de seguida s'hidrolitzarà. En la majoria de casos no es pot distingir entre una degradació i l'altra, ja que sovint formen part d'un mateix conjunt. A més, és difícil determinar per quin dels dos processos va començar el deteriorament, ja que poden haver-se iniciat conjuntament.

---

<sup>56</sup> (Copedé & Paolisso, 2012)

## 5. Una nova solució a la fragilitat del paper

El paper experimenta canvis químics (la hidròlisi i l'oxidació) que en redueixen la seva estabilitat física, és a dir, perd resistència mecànica. Això es deu a la despolimerització i a la formació de grups oxidats. Aquests papers debilitats necessiten una intervenció de restauració anomenada consolidació que els permeti recuperar l'estabilitat per poder ser manipulats amb seguretat. Un dels grans problemes en la restauració de paper és aconseguir una consolidació poc invasiva.

Des de les primeres consolidacions de paper fins a l'actualitat s'ha anat reduint l'impacte causat a l'objecte. Actualment, per exemple, s'intenten evitar les laminacions fent-les només quan és estrictament necessari, però totes les consolidacions segueixen fonamentant-se amb l'addició d'algun material (encara que sigui en quantitats molt reduïdes).

La tesi doctoral d'Alícia de Lera Santín publicada el 2011, estudia la possibilitat d'utilitzar enzims com a mitjà per recuperar la resistència mecànica del paper. Es tracta d'una consolidació aconseguida mitjançant la re-síntesi de la cel·lulosa amb un enzim, la cel·lulasa. L'objectiu d'aquesta recerca no era només minimitzar l'addició de materials a l'objecte, sinó també reduir la toxicitat, els residus i la contaminació que podien causar alguns processos.

Després d'una lectura atenta de la tesi que recull la informació sobre els assajos fets sorgeixen preguntes i dubtes que s'exposen a continuació, juntament amb una nova proposta d'investigació.

### 5.1. Consolidació de fibres a partir d'un enzim hidrolític: la cel·lulasa

Els enzims es van utilitzar per primera vegada en restauració l'any 1962 per netejar un adhesiu proteic. L'evolució de l'ús d'enzims en restauració ha estat molt lenta, i encara ara s'utilitzen relativament poc. Fins ara s'han utilitzat sobretot per a fer neteges, desinfeccions, datar materials i detectar-ne la presència en dosis molt baixes. La proposta innovadora de l'estudi de la doctora Alícia de Lera és l'ús per a la consolidació. En alguns articles bioquímics ja s'havia

experimentat amb la síntesi de cel·lulosa a través de bacteris i enzims<sup>57</sup>; De Lera posa en pràctica aquests estudis aplicant-los a la consolidació de fibres de cel·lulosa del paper.

En el següent apartat s'exposa breument la naturalesa dels enzims i com actuen per facilitar la comprensió de diversos aspectes de l'estudi explicat a continuació.

### 5.1.1. Què és i com actua un enzim

Els enzims són proteïnes de forma globular capaces d'encaixar en elles un substrat<sup>58</sup> generant una reacció química. Són biocatalitzadors, és a dir, són substàncies que permeten que certes reaccions químiques relacionades amb els éssers vius es produeixin amb una energia d'activació<sup>59</sup> menor a la normal, sense veure's afectades.

El que s'anomena centre actiu de l'enzim és la zona de la proteïna que permet catalitzar aquestes reaccions. El centre actiu és on s'encaixa el substrat a nivell tridimensional i de càrregues, equivaldria a l'encaix entre dues peces de puzzle. Això significa que els enzims són catalitzadors molt específics ja que només podran encaixar amb alguns substrats molt concrets. El químic alemany Emil Fischer va comparar els enzims i els seus substrats amb un pany i la seva clau, posteriorment s'ha suggerit que el centre actiu de l'enzim no és tan rígid i que pot adaptar-se al substrat, és lleugerament flexible.

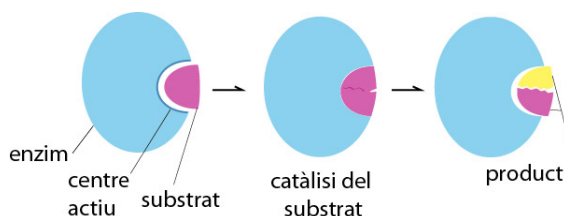


Fig. 24. Representació esquemàtica del procés catalític d'un enzim. El substrat s'encaixa al centre actiu on es produeix la catàlisi i en resulten els productes.

La velocitat de les reaccions catalitzades per enzims depèn de la concentració de l'enzim, del substrat i de la disponibilitat d'activadors enzimàtics<sup>60</sup>. També

<sup>57</sup> Aquests articles són els següents, exposats també a la bibliografia: (Kobayashi & Shoda, 1995) i (Xiao & Grinstaff, 2017)

<sup>58</sup> En les reaccions bioquímiques les substàncies inicials s'anomenen *substrats*, mentre que les finals són *productes*.

<sup>59</sup> L'energia d'activació és l'energia mínima necessària perquè s'activi una reacció química.

<sup>60</sup> Alguns enzims necessiten ions metàl·lics (cofactors) o altres compostos orgànics no proteics (coenzims) per poder actuar com a catalitzadors.



afecten a les reaccions enzimàtiques la temperatura i el pH: cada enzim té uns paràmetres d'actuació òptims. D'altra banda, hi ha substàncies capaces de reduir i fins i tot anular l'activitat de l'enzim, són els anomenats inhibidors.

### 5.1.2. L'estudi

L'estudi consta de tres fases:

- Preparació de les mostres amb l'envelliment artificial d'aquestes si s'escau.
- Desenvolupament d'un mètode que permeti mesurar la degradació del paper a través d'enzims.
- Proposta d'un nou procés de consolidació de la cel·lulosa.

De manera resumida, els assajos per a la consolidació de la cel·lulosa s'articulen a partir d'unes mostres de diversos papers (amb o sense sustentats) sotmesos a envelliment, la majoria de vegades artificial, i seguidament exposats al tractament amb la solució enzimàtica. Els resultats es constaten a través de diversos mètodes d'examen científic amb graus de validesa diferents.

A continuació es mostren alguns dels materials i processos:

Els papers utilitzats són els següents:

---

#### Papers de pastes de fusta

---

- 1- Paper "extra-strong" DIN-A4 80g/m<sup>2</sup>
- 2- Clairefontaine® A4 80g/m<sup>2</sup> i 110g/m<sup>2</sup>
- 3- Joseph 25g/m<sup>2</sup>
- 4- Paper envellit naturalment 80g/m<sup>2</sup>
- 5- Paper d'un llibre antic (no s'especifica el gramatge)

---

#### Papers de pastes de cotó i lli

---

- 1- Paper manual Paperki® de Hondarribia 100% cotó i 100% lli (no s'especifica el gramatge)
- 2- Paper artístic Arches® 100% cotó 300g/m<sup>2</sup>
- 3- Paper artístic Fabriano® 100% cotó 300g/m<sup>2</sup>

A més, com s'ha esmentat, en una fase del procés es fan els assajos amb papers que continguin sustentats, els quals són molt variats: acrílics, aquarel·les, bolígraf, carbonet, ceres, tintes de gravat, gouache, llapis i llapis de colors, olis, pastels i tinta xina.

En tots els casos, cada prova consta, almenys, d'un paper degradat de referència i un paper tractat amb la solució enzimàtica.

El tractament es desenvolupa primer amb una aplicació de l'enzim, en gel o en solució i després amb un o més esbandits que garanteixin la inhibició de l'enzim. Tant de les solucions enzimàtiques com dels esbandits, se n'utilitzen amb diverses composicions.

A la següent taula es mostren les composicions que es combinen per a cada substància:

Solucions Enzimàtiques	Esbandits
<b>1)</b> Enzim/dissolvent 1:5 Cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac.* 0'1M a pH 5'5 Acetonitril	<b>1)</b> 2 en tampó fosfat 0'1M de 30min. <b>2)</b> 2 en aigua destil·lada ràpids 1 en aigua destil·lada de 20min. <b>3)</b> en aigua destil·lada
<b>2)</b> 400µL acetonitril 100µL Tp. Ac. 0'05M pH 5'5 25µL cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac. 0'1M a pH 5'5 25µL glucosa-1-fosfat 0'1M en Tp. Ac. pH 5	<b>4)</b> en 400µL acetonitril i 100µL Tp. Ac. 0'05M pH 5'5 <b>5)</b> Etanol 25% en Tp. Ac. i acetonitril <b>6)</b> 1 en tampó fosfat pH 8 0'1M 2 en aigua destil·lada
<b>3)</b> 100µL acetonitril 400µL Tp. Ac. 25µL cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac. 0'1M a pH 5'5 25µL glucosa-1-fosfat 0'1M en Tp. Ac. pH 5	<b>7)</b> D- cel·lobiosa 10mM en aigua, en Tp. Ac. o en aigua destil·lada i etanol a l'1% <b>8)</b> Tp. Ac. 1% etanol <b>9)</b> Tp. Ac. 1% etanol entre secants
<b>4)</b> 200µL acetonitril 300µL Tp. Ac. 25µL cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac. 0'1M a pH 5'5 25µL glucosa-1-fosfat 0'1M en Tp. Ac. pH 5	<b>10)</b> D-cel·lobiosa 10mM <b>11)</b> D-cel·lobiosa 50Mm <b>12)</b> Tpool 3% <b>13)</b> Etanol entre secants <b>14)</b> Hipoclorit de sodi

- 
- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| <p>5) Gel Agar-agar 1% en Tp. Ac. 0'1M pH 5'5<br/>+ solució 2</p> <p>6) Gel Agar-agar 1% en Tp. Ac. 0'1M pH 5'5<br/>12mL etanol o acetonitril<br/>3mL Tp. Ac. 0'1 M pH 5'5<br/>0'750mL cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac. 0'1M a pH 5'5<br/>0'750mL <math>\beta</math>-cel·lobiosa fluorada</p> <p>7) Gel Agar-agar 1% en Tp. Ac. 0'1M pH 5'5<br/>18mL etanol (també es prova amb acetona)<br/>4'5mL Tp. Ac. pH 5'5<br/>1'125mL cel·lulasa 5mg/ml en Tp. Ac. 0'1M a pH 5'5<br/>1'125mL <math>\beta</math>-cel·lobiosa fluorada</p> | <p>15) Hiposulfit de sodi 3%</p> |
|--|----------------------------------|
- 

**\*Tampó acetat**

Com es pot veure a la taula, s'arriben a utilitzar fins a set solucions enzimàtiques diferents i quinze esbandits. Les solucions enzimàtiques amb els esbandits es combinen entre sí obtenint diversitat de resultats. A més, durant l'estudi es fan proves que contemplen els efectes de la temperatura, de la interposició o no d'un teixit no teixit com el Reemay® i de l'actuació en recipient obert o tancat, entre altres.

Totes aquestes variables es van combinant en funció de com avancen els assajos, però són tantes que la gestió dels resultats resulta confusa i només alguns són prou concrets per permetre extreure'n una conclusió.

Les conclusions que en treu l'autora són les següents:

- La cel·lulasa és el component de la solució capaç de consolidar.
- Els esbandits són altament importants.
- L'actuació de la cel·lulasa està estretament relacionada amb la proporció de dissolvent.
- L'ús d'un gel permet minimitzar les variacions causades per factors externs.

- La interposició d'un teixit no teixit evita deixar residus.
- La temperatura òptima és de 4°C i s'ha d'evitar superar els 15°C.
- Les neteges abans i després del tractament milloren els resultats.
- L'origen de les fibres modifica la capacitat d'actuació de l'enzim: en fibres de fusta el resultat sempre és millor que en fibres de cotó i lli.
- Les tècniques pictòriques inhibeixen l'enzim.
- La consolidació un cop feta és permanent.

Aquestes conclusions, però, s'han articulat a partir d'uns resultats obtinguts per mètodes d'examen científic diferents. Per determinar el grau de degradació del paper s'han valorat els resultats tant a través de tests enzimàtics i de tests mecànics com a través de microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i FTIR (espectroscòpia d'Infraroig per Transformada de Fourier). Els tests enzimàtics es podrien considerar de validesa mitjana, ja que són molt sensibles als factors externs. Igualment, els tests mecànics no poden utilitzar-se com a dada única ja que, com diu la mateixa autora, en papers artesanals poc homogenis, els resultats es poden veure afectats per la irregularitat, és per això que és adequat utilitzar-los conjuntament de manera regular.

Si a la diversitat de resultats hi sumem quatre sistemes d'anàlisi diferents que es barregen, la valoració encara esdevé més confusa. Un dels resultats aparentment més conclusius és l'obtingut gràcies a la espectrofotometria de reflectància que determina que el tractament no causa efectes negatius en l'aspecte del paper, no canvia la seva lluminositat ni el color, i si ho fa és recuperant l'aspecte original.

En conclusió, com que el mètode no és prou concret, els resultats tampoc poden ser-ho.

El que es proposa en l'apartat següent és un assaig més acotat, reduint les variables per així tenir més possibilitats de detectar els errors i els factors causants de canvis.

### 5.1.3. Proposta

**Preguntes.** Perquè es produeix un descens d'activitat enzimàtica en els papers de lli i cotó i no en els de pastes de fusta? Com afecta el tractament a un element sustentat concret com una tinta al carbó?

**Hipòtesi.** L'envelliment artificial experimentat pels papers de lli i cotó no era prou intens. La qualitat d'aquests papers necessita d'una degradació més profunda perquè en els tests es percebi un canvi positiu. També és possible que les fibres de cotó i lli continguin alguna substància que inhibeixi l'activitat enzimàtica. D'altra banda, el tractament tant pot veure's afectat per la presència de la tinta que pot contenir inhibidors de l'enzim, com causar modificacions en l'aspecte d'aquesta per la sensibilitat de l'aglutinant al fregament i potser a la solució enzimàtica.

**Materials.** Els suports seleccionats són els que van causar problemes en l'anterior estudi. Es tracta de papers de cotó i lli els quals es contrastaran amb papers de pasta de fusta. Aquests papers no han d'haver estat fabricats manualment per així garantir homogeneïtat i per tant evitar resultats confusos en els tests mecànics. Aquests papers s'haurien de sotmetre a un envelliment accelerat seguint la norma UNE 57092-4, o el que és el mateix, ISO 5630-3-1996, deixant sempre mostres de referència sense envellir. A més, caldrà disposar d'un paper fabricat amb cada tipus de pasta envellit naturalment, sempre que sigui possible.

Per l'elecció del sustentat se n'ha buscat un que sigui de composició molt senzilla, justament per eliminar variables. Totes aquelles tècniques amb més d'un pigment suposen una diversificació de possibilitats i per això s'ha recorregut a tintes antigues de composicions molt bàsiques. S'han desestimat les tintes metal·loàcides, perquè contenen ions lliures de ferro (II) i (III) i àcid sulfúric els quals, no segons la bases de dades Brenda<sup>61</sup> però sí segons la tesi esmentada, poden ser inhibidors de l'enzim. És per això que s'ha seleccionat un altre sustentat igualment senzill, la tinta al carbó, composta de pols de carbó i

---

<sup>61</sup> Es tracta d'una base de dades que inclou la informació disponible dels enzims coneguts.

aglutinant a l'aigua (normalment goma aràbiga a occident i gelatina a orient). Concretament s'utilitzarà la tinta al carbó amb goma aràbiga occidental, obtinguda de la cocció d'elements vegetals o animals. Són tintes molt estables químicament però en canvi són sensibles al fregament.

En un inici el tractament que es proposa és amb gel d'agar-agar a l'1% en tampó acetat 0'1M i pH 5'5 amb solució enzimàtica composta per etanol amb el tampó acetat, la cel·lulasa a una concentració de 5mg/ml en el tampó i el substrat  $\beta$ -cel·lobiosa fluorada. Aquest sistema ha estat seleccionat perquè és menys tòxic (no conté acetonitril) i ha donat resultats considerablement positius en les proves anteriors. A més, sembla que actua suficientment en papers de cotó no artesanals i en presència de carbó i goma aràbiga. Caldrà dur a terme l'assaig per plantejar modificacions.

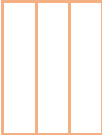
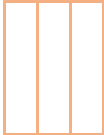
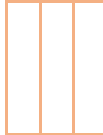
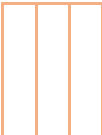
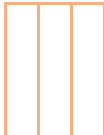
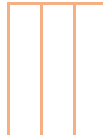
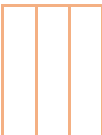
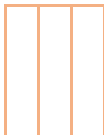
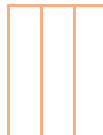
Segons els resultats obtinguts en els primers estudis, es proposa iniciar els assajos amb esbandits de tampó acetat amb un 1% d'etanol entre secants o bé de D-cel·lobiosa 100mM en tampó acetat.

**Mètodes d'anàlisi.** Per avaluar els resultats pot resultar útil la combinació de diversos mètodes d'examen científic que es puguin comparar entre ells. A més, cal que els resultats que se n'obtinguin es corresponguin a la percepció real, siguin poc dispersos i els afectin poques interferències. Un dels mètodes analítics que es proposa és l'espectroscòpia d'FTIR (espectroscòpia d'Infraroig per Transformada de Fourier), que permet detectar grups moleculars a través de la resposta electromagnètica del material. En la tesi anterior, aquest mètode es va utilitzar per avaluar l'augment de grups -C-O-C- en les mostres i per tant la teòrica consolidació del paper. Però amb un sol sistema d'anàlisi no n'hi ha prou, es proposa utilitzar també el test mecànic per poder determinar l'augment de resistència del paper si n'ha tingut. Ambdós resultats s'haurien de correspondre. D'altra banda, es podria afegir, en alguns casos, la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) per poder observar l'estat físic de les fibres i se suggereix utilitzar sempre la lupa binocular per valorar els canvis que es puguin produir en l'element sustentat.

**Procediment experimental.** A l'inici de l'assaig caldran 36 papers de cada tipus de pasta com s'ha esmentat anteriorment. Se separaran en dos grups de 18 i 18 cadascun. Aquests es dividiran en dos grups més: 9 es deixaran en blanc i els altres 9 es pintaran amb la tinta. Ambdós grups se separaran i 3 es mantindran tal com han arribat, 3 més seran envellits i els 3 últims s'envelliran i tractaran. A més, cada paper serà tallat en tres tires per obtenir-ne una mitjana.

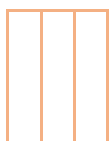
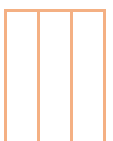
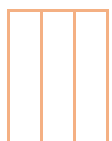
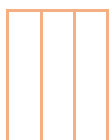
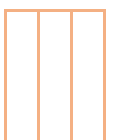
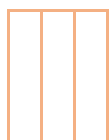
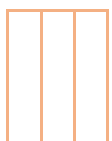
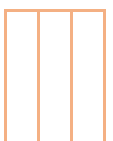
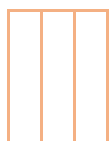
Els tres tipus de paper seran classificats de la mateixa manera i se'ls aplicarà el mateix envelliment i el mateix tractament, però 18 seran esbandits amb tampó acetat amb un 1% d'etanol entre secants (esbandit 1) i els altres 18 en D-cel·lobiosa 100mM en tampó acetat (esbandit 2). En total s'obtingran 108 resultats.

En les següents taules es mostra el procediment de manera resumida:

Esbandit1	REFERÈNCIA	ENVELLIT	ENVELLIT I TRACTAT
COTÓ	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS
LLI	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS
FUSTA	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS

Taula 2.



Esbandit2	REFERÈNCIA	ENVELLIT	ENVELLIT I TRACTAT
COTÓ	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS
LLI	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS
FUSTA	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS	 X6: 3BLANCS 3ENTINTATS

Taula 3.

Aquest primer assaig es durà a terme amb papers d'unes marques determinades. Tant si els resultats són positius com negatius, es repetirà canviant la marca dels papers per assegurar que els resultats obtinguts no depenen dels processos de fabricació.

Els mètodes d'anàlisi s'aplicaran a tots els papers de la mateixa manera per garantir una comparació de resultats constant i coherent. Tots se sotmetran a les proves de tracció i allargament i se'ls farà una espectroscòpia FTIR. És molt important valorar els resultats a nivell visual, també amb la lupa binocular, sobretot per avaluar l'estat de l'element sustentat, la tinta al carbó.

En funció dels resultats es podran plantejar els assajos posteriors necessaris.

### **Comentari:**

Amb aquest assaig el que es volen aconseguir són respostes a preguntes concretes. Després de la tesi doctoral anterior que dona peu a la present proposta d'estudi, es plantegen diversos problemes els quals no se'n pot confirmar la causa. Així, aquest últim apartat busca l'origen a algun d'aquests problemes sense la gosadia de voler solucionar-los tots.

L'estudi, dins el treball present, no és possible desenvolupar-lo sencer, sinó que tan sols és possible plantejar-lo. Això és així pels diversos impediments que suposa l'execució a nivell pràctic. En primer lloc, els enzims són substàncies de preu elevat i també difícils d'utilitzar, són molt sensibles als canvis del seu ambient immediat i per tant la seva activitat pot variar molt en funció dels factors externs de cada moment. Molts resultats poden haver de ser desestimats perquè l'enzim ha experimentat alguna mala manipulació. Això condueix al segon impediment, el temps. El treball amb enzims necessita molt temps per poder repetir proves que no han donat fruit o que han desembocat en resultats confosos. A més, per obtenir els resultats cal dur les mostres on es disposi dels equips necessaris.

Finalment, la logística d'aquests assajos és suficientment complexa per ésser un impediment. Calen espais a temps complet que permetin regular la temperatura i la humitat en un ambient controlat i equips d'anàlisi dels que només en disposen algunes institucions.

Aquesta proposta resta a l'espera de ser desenvolupada en estudis posteriors.

## 6. Conclusions

Amb la finalització d'aquest treball s'ha arribat a les següents conclusions:

- Històricament el paper neix de la necessitat d'un suport per l'escriptura que resulti pràctic a l'ús quotidià. Gràcies a la burocràcia de grans imperis i a l'afany de difusió de la religió i el pensament, el paper desplaça el pergamí i altres suports, perquè és un material de producció senzilla, ràpida i econòmica.
- El paper és un material cel·lulòsic, és a dir, el seu component principal és la cel·lulosa, un biopolímer lineal format per monòmers de cel·lobiosa que s'uneixen mitjançant enllaços glucosídics. Aquests enllaços són possibles gràcies a la condensació d'una molècula d'aigua. En presència d'àcids i bases aquesta molècula pot desfer l'enllaç causant la hidròlisi de la cadena.
- Les investigacions de la doctora De Lera plantegen la possibilitat de regenerar els enllaços glucosídics gràcies a un tractament amb l'enzim cel·lulasa, un enzim hidrolític que en presència de certs dissolvents actua inversament, és a dir, no hidrolitza.
- El tractament amb enzims no sembla funcionar de manera regular i en alguns casos, fins i tot és capaç d'augmentar el procés hidrolític del paper quan no s'executa correctament, de manera que esdevé suficientment arriscat com per, de moment, evitar-ne l'ús i seguir-lo investigant.
- Els estudis de De Lera s'han considerat massa diversificats per facilitar l'obtenció de resultats conclusius, de manera que l'assaig que s'ha proposat a partir d'aquests estudis s'ha intentat acotar. S'han reduït les variables i s'han descrit els procediments i materials a seguir a partir d'unes preguntes i hipòtesis seguint l'esquema del mètode científic.

La proposta final s'ha plantejat de manera ideal, sabent que a nivell pràctic poden existir impediments a l'hora de desenvolupar-la de manera estricta. Tot i així, s'espera que en un futur sigui possible seguir amb les investigacions perquè les

consolidacions del paper avancin cap a una praxis menys invasiva i més respectuosa amb la conservadora-restauradora, el medi ambient i l'objecte.

## 7. Bibliografia

- AENOR, 2002. *UNE 57092-1 norma española*, Madrid: AENOR. [En línia]  
Disponible a: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0027582>
- AENOR, 2002. *UNE 57092-4 norma española*, Madrid: AENOR. [En línia]  
Disponible a: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0027583>
- Banik, G., 2003. *Nuove metodologie nel restauro del materiale cartaceo*. Padova: Il prato.
- Berg, J. M., Stryer, L., Tymoczko, J. L. & Gatto, G. J., 2013. *Bioquímica con aplicaciones clínicas*. Barcelona: Reverté.
- Carballo Abreu, L. & Arteaga Crespo, Y., sense data *Hemicelulosas de maderas - Monografias.com*. [En línia]  
Disponible a: <https://www.monografias.com/trabajos46/hemicelulosas-maderas/hemicelulosas-maderas2.shtml>
- Casetti Brach, C. et al., 2010. *Gli itinerari della carta: dall'Oriente all'Occidente : produzione e conservazione*. Roma: Gangemi.
- Departament d'Indústria i Energia & TERM CAT, C. d. T., 1995. *Lèxic de pasta, paper i cartó*. Barcelona: Generalitat de Catalunya, Departament d'Indústria i Energia.
- Copedé, M. & Paolisso, C., 2012. *Restauración del papel: prevención, conservación, reintegración*. Donostia-San Sebastián: Nerea.
- De Lera Santín, A., 2011. *Aplicaciones enzimáticas en procesos de conservación y restauración de obras de arte. Consolidación de celulosa*, s.l.: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua.
- Enciclopèdia Catalana, sense data *enciclopèdia.cat*. [En línia]  
Disponible a: <https://www.enciclopedia.cat>
- Enzyme Database - BRENDA*. [En línia] Disponible a: <https://www.brenda-enzymes.org/index.php>
- Examen, Diagnòstic i Documentació II, 2017-2018. Grau en Conservació i Restauració de Béns Culturals: Ruiz Recasens, Cristina i Ramells Cabrelles, Carme.

- Fernández, G., 2019. *Formación Acetales / Química Orgánica*. [En línia]  
Disponible a: <http://www.quimicaorganica.net/acetales.html>
- García Hortal, J. A., 2007. *Fibras papeleras*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- González Mañas, J. M., sense data *Curso de Biomoléculas en Internet*. [En línia]  
Disponible a: <http://www.ehu.eus/biomoleculas/index.htm>
- Hiromi paper INC. , 2018. *2018 Catalogue - 30th Anniversary*. 17th ed. Culver City: Hiromi paper, INC..
- Hunter, D., 1978. *Papermaking: the history and technique of an ancient craft*. New York: Dover Publications, INC..
- Introducció al Mètode Científic, 2017-2018. Grau en Conservació i Restauració de Béns Culturals: Oriols Pladevall, Núria.
- Kobayashi, S. & Shoda, S. i., 1995. Chemical synthesis of cellulose and cello-oligomers using a hydrolysis enzyme as a catalyst. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), pp. 373-379.
- Morales De La Rosa, S., 2015. *HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA Y BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS*, Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. [En línia]. Disponible a: [http://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales de la rosa silvia.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales%20de%20la%20rosa%20silvia.pdf)
- Muñoz Viñas, S., 2010. *La restauración del papel*. Madrid: Editorial tecnos (Grupo Anaya, S.A.).
- Química i Física dels Béns Culturals I, 2015-2016. Grau en Conservació i Restauració de Béns Culturals: Balaguer Farré, Cristina.
- Química i Física dels Béns Culturals II, 2016-2017. Grau en Conservació i Restauració de Béns Culturals: Oriols Pladevall, Núria.
- San Andrés Moya, M. & Viña Ferrer, S. d. l., 2004. *Fundamentos de química y física para la conservación y restauración*. Madrid: Editorial Síntesis.
- Xiao, R. & Grinstaff, M. W., 2017. *Chemical synthesis of polysaccharides and polysaccharide mimetics*. s.l.:Elsevier Ltd.

